

18.789

M^a PAZ LORENZO GARCIA



' 5 3 0 9 5 5 7 4 2 7 '

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

**INFLUENCIA DE DOS TIPOS DE
CENIZAS VOLANTES ESPAÑOLAS
EN LA MICROESTRUCTURA Y
DURABILIDAD DE LA PASTA DE
CEMENTO PORTLAND HIDRATADO**

Director : Sara **Gofi Elizalde**
Doctor en C.C. Químicas
Colaborador **Científico**

Instituto Eduardo **Torroja. CSIC.**

AÑO 1993

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**Nunca somos lo que
quisiéramos ser,
pero la lucha y la
confianza nos
devuelve a la
realidad y nos
acerca a nuestra
perfección.**

Ernesto Sábato

**A Sara,
con todo cariño**

NOMENCLATURA

$C_6AS_3H_{32}$:	Etringita	AF_t
C_4ASH_{12}:	Monosulfoaluminato	AF_m
C_3S:	Alita	
CH:	Portlandita	
CSH:	Silicato Cálculo Hidratado	
C_3A:	Aluminato Tricálculo	
C_4AF:	Brownmillerita	
A_3S_2:	Mullita	
CC:	Carbonato de calcio	
$C_4ACl_2H_{10}$:	Sal de Friedel	
CaO:		C
Al_2O_3:		A
Fe_2O_3:		F
SiO_2:		S
so,:		\bar{S}

INDICE

INTRODUCCION: ANTECEDENTES	1
* Aplicación de las Cenizas Volantes a los Materiales de Construcción	1
* Mejoras Tecnológicas Aportadas	2
* Actividad Puzolánica	3
* influencia de las Cenizas Volantes en las Reacciones de Hidratación del Cemento	6
* Influencia de las Cenizas Volantes en la Durabilidad del Cemento Hidratado en Medios Sulfatados	9
* Importancia del Papel de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)	12
OBJETIVOS	16
I MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	18
1.1 MATERIALES UTILIZADOS	18
* Cemento Portland (CP)	18
* Cenizas Volantes (CV)	23
1.2 METODOS EXPERIMENTALES	30
* Preparación y Tratamiento de las Muestras	30
* Ensayos Empleados	31
** Acelerado de Köch-Steinegger	32
** De Fratini	33
** Del Indice de Actividad Resistente	33

II	MÉTODOS ANALÍTICOS. APARATOS	35
	* Equipo de Extracción de la FAP.....	35
	* Espectroscopía de Emisión de Llama.....	36
	* Cromatografía Iónica	37
	* Valorador Automático de Iones.....	38
	* Medidas de pH y Conductividad.....	39
	* Difracción de Rayos X (DRX).....	39
	* Análisis Térmico: Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	40
	* Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	41
	* Porosimetría por Intrusión de Mercurio (PIM).....	42
	* Espectroscopía Láser	44
	* Equipo de Rotura a Flexotracción	45
	* Determinación del Principio y Final de Fraguado (Aguja de Vicat).....	4.5
	Figuras.....	47
III	RESULTADOS.	50
III.1	Caracterización de los Materiales Utilizados	50
	* Composición Química	50
	* Composición Mineralógica.....	51
	* Caracterización Físico-Mecánica.....	52
	* Morfología.....	53
	* Tamaño y Distribución de las Partículas	54
	* Reactividad Puzolánica	55
	* Normas UNE.....	55
	Tablas y Figuras.....	57
III.2	Influencia de las Cenizas Volantes en las Reacciones de Hidratación del Cemento: Cambios microestructurales.....	65
LU.2.1	Caracterización Estructural de la Fase Sólida..	69
	A. Difracción de Rayos X (DRX).....	69
	Figuras.....	72
	B. Análisis Térmico (TG y ATD).....	76
	Figuras.....	80

C. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	85
Microfotografías	87
III.2.2 Porosidad y Distribución del Tamaño de Poros	96
Figuras	99
III.2.3 Resistencia Mecánica de los Materiales	102
Tablas y Figuras..	105
III.2.4 Caracterización Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)	108
A. Factores de Concentración de la FAP..	112
B. Porcentaje de Alcalis Solubilizados..	113
Tablas y Figuras	114
III.2.5 Físico-Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)	121
A. Cálculo de los Coeficientes de Actividad Global (γ_{\pm}).....	123
B. Conductividad Específica.....	125
C. Factores de Saturación de la Portlandita (Fs).....	126
Tablas y Figuras..	127
III.3 Durabilidad en los Medios Ambientales: Na_2SO_4 y $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Cambios Microestructurales	131

III.3.1	Caracterización Estructural de las Fases Sólidas	131
	A. Difracción de Rayos X (DRX)	131
	Figuras..	134
	B. Análisis Térmico (TG y ATD)	140
	Figuras	142
	C. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	143
	Microfotografías	145
DI.3.2	Porosidad y Distribución del Tamaño de Poros	156
	Figuras.....,.....	157
IU.3.3	Resistencia Mecánica de los Materiales	160
	Figuras.....	162
III.3.4	Caracterización Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)**	166
	Inmersión de los Materiales en:	
	* Agua	166
	* Na₂SO₄	168
	* Na₂SO₄ + NaCl	168
	Tablas y Figuras	170
III.3.5	Físico-Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)	182
	Tablas.....	184
IV	DISCUSION	190

A. Influencia de las Cenizas Volantes en las Reacciones de Hidratación del Cemento: Cambios Microestructurales..	190
Figuras.....,.,,.....	197
B. Influencia de las Cenizas Volantes en la Composición Química de la FAP	199
Figuras.....	204
C. Durabilidad en los Medios Ambientales: Na₂SO₄+NaCl y Na₂SO₄ . Cambios Microestructurales.....	205
D. Durabilidad en los Medios Ambientales: Na₂SO₄+NaCl y Na₂SO₄ . Cambios en la Composición Química de la FAP.	211
V CONCLUSIONES	217
* Reacciones de Hidratación-Microestructura	217
* Composición Química de la FAP.....	218
* Durabilidad en los Medios Ambientales: Na₂SO₄ y NaCl+Na₂SO₄	218
VI BIBLIOGRAFIA	220

AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis ha sido realizada en la Unidad Estructural de Investigación Ciencia de los Materiales, dentro del grupo de “Durabilidad”, del Instituto Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, del C.S.I.C., siendo directora del centro la Dra. **Dña** Carmen Andrade **Pérdrix**, a quien deseo expresar mi agradecimiento por las facilidades que en todo momento me ha prestado para el desarrollo de este trabajo.

Deseo testimoniar mi agradecimiento a la Dra. Sara Goñi Elizalde por la dirección del trabajo y su constante dedicación, apoyo y tiempo compartido durante el desarrollo del mismo, así como las valiosas aportaciones que han hecho posible el término de esta Tesis.

Agradezco la colaboración de ASINEL y la DGICYT, por los materiales suministrados y la financiación de este tema de investigación.

Debo recordar al Dr. L. **M^a** Polo, por la amable acogida dispensada a la presente Tesis.

Quiero expresar mi gratitud al **I.C.C.E.T** por el apoyo y los medios facilitados para desarrollar esta Tesis, en particular a Esperanza Menéndez de la Sección de **Microscopía** y Termogravimetría, junto con **M^a** Cruz Gómez; al personal de Delineación, Domingo Muñoz, Biblioteca, Fotografía, Talleres y Reprografía, así como a los compañeros de la “Caracola” y Nave de ensayos, por su apoyo desinteresado.

Igualmente agradezco su ayuda al Dr. Miguel Angel **Sanjuán** en la técnica de Porosimetría y al Dr. J.L. Sagrera de la Sección de **Difracción** de RX y a J.L. Pita, por su ayuda en las dos **técnicas**.

Asimismo, agradezco su apoyo en todo momento a mis compañeras de Departamento, Ana M^a Guerrero y M^a Sol Hernández, como a Sagrario Martínez y a M^a José Gregorio y de manera especial a Amalia Rodríguez Pereira, persona que **fué** imprescindible en el desarrollo de mi trabajo.

Le doy las gracias a Javier, mi marido, a mi familia y a mi amigo Jorge porque me han dado su apoyo moral en todo momento.

Por último, quiero expresar al Departamento de Química Analítica de la Facultad de C.C. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, mi agradecimiento por su colaboración.

INTRODUCCION: ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

INTRODUCCION: ANTECEDENTES

* Aplicación de las Cenizas Volantes a los Materiales de Construcción

La gran generación de sub-productos industriales es en la actualidad uno de los problemas más acuciantes, por lo que su gestión, reciclado y aprovechamiento constituyen el principal reto a resolver por los países productores.

Entre estos sub-productos industriales, se encuentran las “Cenizas Volantes”, siendo su producción, concretamente en España, de 9.5 **Mt/año** durante el **año** 1992. Dentro de esta masiva producción de cenizas volantes en España, sólo un 20% es aprovechado, siendo el 80% restante acumulado en **las** escombreras, planteando graves problemas medio-ambientales.

Una de las posibilidades de aprovechamiento de estos residuos industriales, es su incorporación a los materiales de **construcción** y concretamente **al** cemento, dando lugar a un nuevo tipo de cemento denominado “cemento compuesto”, según Taylor (1990) o “cemento de adición” según **Mehta** (1986).

Las ventajas de este tipo de cemento incluyen, además del aumento de las **prestaciones** tecnológicas del material acabado, razones de **carácter** económico, por el abaratamiento del coste de producción (al reducir importantes **cantidades** del clínker puro de cemento por la adición del sub-producto industrial) **y**, razones de tipo ecológico por los graves problemas que el almacenamiento de dichos productos origina en el entorno medio-ambiental.

Esta aplicación de las cenizas volantes a los materiales de construcción con base cemento, data de mediados del siglo XX, siendo tan numerosas las investigaciones al respecto, que han dado lugar a celebraciones de Congresos Internacionales específicos, donde se recopilan los principales trabajos realizados.

Entre la documentación consultada, se destacan los congresos organizados por: **American Concrete Institute**, titulados: "**Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete**", el primero de ellos celebrado en el año 1983 en Montebello, donde Mehta presenta un completo estado del arte basado en la recopilación extensa de la utilización de estos sub-productos en el hormigón: y el celebrado en Trondheim en 1989, donde este mismo autor actualiza las nuevas investigaciones en este campo. Así mismo, se destaca los trabajos recopilados por la RILEM en su reciente libro: **Fly Ash in Concrete, Properties and Performance**, editado por Wesche (1991).

* **Mejoras Tecnológicas Aportadas**

Antes de describir las mejoras que este tipo de sub-productos industriales introducen en el desarrollo de la microestructura del cemento hidratado, y para su mejor entendimiento, a **continuación** se pasará a describir qué le pasa al cemento Portland durante su hidratación.

En contacto con el agua, los diferentes componentes del cemento Portland primeramente se disuelven con diferentes velocidades, según su reactividad, precipitando a continuación los hidratos correspondientes, así mismo, a diferentes velocidades, todo ello con liberación de gran cantidad de calor.

Estos hidratos son fundamentalmente: silicato cálcico hidratado (gel **CSH**), hidróxido **cálcico** o portlandita (CH) y sulfoaluminatos **cálcicos** hidratados.

Las partículas de cada uno de estos compuestos se van distribuyendo al azar formando una microestructura heterogénea, donde el exceso de agua, que no reacciona, queda **ocluída** en los espacios libres, (poros), formando la llamada "Fase Acuosa de los Poros" (**FAP**).

Como resultado, se va generando una microestructura porosa de gran heterogeneidad con una red de poros capilares **interconectados** y abiertos al exterior,

que contiene una fase acuosa de composición **iónica** determinada, que jugará un importante papel en la estabilidad del material.

La principal propiedad tecnológica de este tipo de microestructuras es la resistencia mecánica, originada por la cantidad de enlaces que se crean entre sus partículas. Cuanto menor sea el tamaño de estas partículas, y mayor por lo tanto el área específica, mayor será su capacidad enlazante.

En este sentido, es el gel CSH, el considerado como responsable de la generación de resistencias mecánicas, en este tipo de materiales.

El carácter poroso y la distribución de los poros en el interior de la microestructura, juega un importante papel relacionado con dichas resistencias. Cuanto **más** homogénea sea la distribución de los poros, y cuanto menor sea su tamaño, menos se verá perturbada dicha resistencia.

Es fácil de entender que, el resultado fii de todo el proceso de hidratación va a depender, fundamentalmente de los momentos iniciales del mismo.

Cuanto mas lento sea el proceso inicial, menor liberación de calor se producirá y mas homogeneamente se **irá** formando la nueva microestructura, y por lo tanto la calidad de sus prestaciones tecnológicas.

*** Actividad **Puzolánica****

Es generalmente aceptado que la principal propiedad de las cenizas volantes, responsable de las mejoras tecnológicas **añadidas** al cemento hidratado, reside en la “Actividad **Puzolánica**”.

Esta actividad **puzolánica** consiste. en una **reacción** química entre la parte sílico-alumínica de la ceniza y la portlandita (CH) liberada en la hidratación del

cemento:



Durante la cual se generan silicatos y aluminatos cálcicos hidratados, (CSH y CAH), o alúmino-silicatos hidratados, que son insolubles en agua y tienen carácter de gel, por lo que aportan resistencias. Además, estos geles van ocupando los espacios porosos, consiguiendo un refinamiento y una distribución **más** homogénea de los mismos.

Como resultado de esta **microestructura final**, más homogénea y compacta, mejoran, no sólo las resistencias mecánicas, sino también la durabilidad del material acabado en determinados medios ambientales.

Aunque la descripción de este proceso se ha hecho simplificada para su mejor comprensión, sin embargo, y dado que no transcurre aislado, sino en conjunción con el resto de las reacciones de **hidratación** del cemento, influenciándose entre sí, hace que su estudio a nivel de investigación **básica** sea muy complicado.

La complejidad del fenómeno comienza por la heterogeneidad en composición química y mineralógica de las cenizas, así como su **tamaño de partícula** y el grado de cristalinidad de sus componentes, factores fundamentales que gobiernan toda la reactividad del estado sólido. En este sentido, una amplia investigación previa, de caracterización de estos materiales es totalmente necesaria, destacando, en el caso concreto de las cenizas volantes de procedencia **española**, los estudios realizados en el Instituto Eduardo Torroja por De **Luxán** y col. (1985) (1986) (1988) (1989) (1991) (1992).

En general, a una temperatura dada, cuanto **más** vítrea sea la ceniza, y cuanto más fino sea el tamaño de su partícula, **más** reactividad presentará por disolución de dichas partículas en la alcalina fase acuosa contenida en los poros de la

microestructura del cemento hidratado.

En este sentido, muchos autores han encontrado una correlación empírica directa entre el grado de finura de las cenizas volantes y su reactividad y efecto en el desarrollo de las resistencias: Mehta (1985) (1989), Cheng y col. (1986), Dhir y col. (1988), Slanicka (1991), Hughes y Al-Ami (1991), Puccio y col. (1993), Frigione y col. (1993), Sharma y col. (1993), entre otros.

Según Mehta (1989). parece ser que la hidratación de las cenizas volantes, en presencia del cemento Portland, transcurre en tres etapas: Inmediatamente después del amasado con el agua, las partículas de las cenizas se recubren de una capa **submicroscópica** de geles que inhibe su hidratación, hasta que se alcanzan niveles de concentración iónica de **álcalis** y OH⁻ en la fase acuosa, **suficientes** para atravesar dicha capa protectora y activar la disolución de las partes amorfas de las cenizas. Esta segunda etapa **cinética**, es la llamada de inducción o incubación, durante la cuál los niveles de alcalinidad de la fase acuosa juegan un importante papel. La tercera etapa y principal, es la lenta reacción **puzolánica**, ya mencionada, donde el **hidróxido** cálcico generado por el cemento se consume, y se originan geles de silicatos o aluminatos **cálcicos** hidratados, en función de la cantidad de iones **Ca²⁺** y OR disponibles en la FAP.

Como se puede deducir, no sólo las características de las cenizas volantes, sino también el tipo de cemento con el que éstas se van a mezclar, va a tener una **influencia** en el grado de reactividad de **las** cenizas y posterior desarrollo de las resistencias (Gu y col. (1986)), Suprenat (1991) y Frigione y col. (1993).

Por ejemplo, cementos Portland de alto contenido en álcalis, originaran fases acuosas altamente alcalinas (**pH = 14**), que **favorecerán** el ataque y disolución de las cenizas volantes y posterior reacción **puzolánica**.

A su vez, el alto contenido en **álcalis** de las propias **cenizas**, pasará por

disolución a dicha fase acuosa, reactivándose el fenómeno. A pesar de la importancia del papel que los niveles de alcalinidad de la fase acuosa juega en la activación **puzolánica**, se han encontrado pocos trabajos al respecto: Fraay y col. (1989) **(1990)**, y Berry y col. (1990). por lo que se trata de un campo a explorar y donde concretamente en el presente trabajo se le ha dedicado un especial **interés**.

*** Influencia de las Cenizas Volantes en las Reacciones de Hidratación del Cemento**

La influencia de las cenizas volantes en el desarrollo de la microestructura del cemento hidratado **y**, por lo tanto, en sus reacciones de hidratación, es diferente en función de la edad del material.

A edades cortas, cuando no hay reacción **puzolánica**, actúa como un material inerte, reduciendo la demanda de agua para una determinada trabajabilidad.

El contenido en carbón **(inquemados)**, es importantísimo, pues actúa como un fuerte adsorbente, por lo que su contenido está estrictamente delimitado.

Es un hecho constatado que las cenizas volantes aumentan la trabajabilidad, por un aumento de la dispersión de las partículas del sistema, creando unidades más pequeñas y por lo tanto mayor fluidez.

En este sentido se destacan los trabajos realizados por **Roy (1986)**, sobre cargas de superficie mediante medidas del potencial Z, en la interfase sólido-líquido, así como el de **Dhir** y col. (1988).

Los resultados de las investigaciones sobre la incidencia a estas edades *en* la cinética de hidratación del cemento, son contradictorios.

En general, existe un consenso sobre la acción retardadora de las cenizas en

la hidratación de la **alita** (C_3S) y aluminato tricálcico (C_3A), durante el período cinético de inducción, como lo han podido constatar a partir de los perfiles del calor de hidratación, **Takemoto** y Uchikawa (1980). Ghose y Pratt (1981). Diamond y López-Flores (1981). **Halse** y col. (1984) y Wei y col. (1985).

Esta prolongación del período de inducción lo atribuyen los autores a las especies disueltas en la fase acuosa, **provinientes** de las cenizas volantes, como pueden ser: iones aluminato, álcalis, sulfatos y productos orgánicos. que podrían impedir la nucleación y cristalización del $Ca(OH)_2$ y/o gel CSH. Además, puede haber efectos físicos de adherencia de las partículas más finas de las cenizas sobre las superficies de los granos de cemento, evitando su interacción con el agua. Esta última conclusión de los autores supone una **contradicción** con las aportaciones de **Roy** (1986) y Dhir y col. (1988), antes mencionados.

Por el contrario, Luckas (1976), observó un aumento del contenido en $Ca(OH)_2$ en presencia de cenizas volantes, durante los primeros 3 días de hidratación, atribuyéndolo a una aceleración de la hidratación de la **alita**. Este contenido disminuía con el tiempo, indicando la presencia de la reacción **puzolánica** de la ceniza. Este mismo efecto lo notaron Takemoto y Uchikawa (1980). en sus estudios sobre la influencia de cenizas volantes sobre la **alita** aislada, atribuyéndolo a un aumento de la disolución de la **alita** provocada por la adsorción de iones Ca^{2+} sobre la superficie de **las** partículas **esféricas** de las cenizas. De esta manera, la **concentración** de iones Ca^{2+} en la fase acuosa disminuye, favoreciendo la disolución de la **alita**. En esta línea de resultados también se encuentra el trabajo de **Abdul-Maula** y Odler (1981).

Sin embargo, después del período cinético de inducción, se ha observado (a excepción del trabajo de Wei y col. (1985)), un efecto acelerante en la **hidratación** del cemento, debido a que las partículas de las cenizas sirven de **sustrato** para la nucleación y crecimiento de los nuevos productos hidratados.

Estos fenómenos han podido ser detectados, claramente, por Huang (1981) y Taylor y col. (1985), tanto por **microscopía** electrónica, como por análisis **termogravimétrico**, para la determinación del contenido en portlandita.

La precipitación de **Ca(OH)₂** y gel CSH sobre la superficie de **las** esferas de las cenizas, puede ser un impedimento para el desarrollo de su reactividad puzolánica. Sin embargo, y dependiendo del grado de alcalinidad de la fase acuosa, la parte vítrea de las cenizas se ira disolviendo, activándose así la reactividad puzolánica, **Roy** (1989) y Jawed y col. (1991).

Normalmente la actividad **puzolánica**, no comienza a estas edades cortas de la **hidratación** del cemento. El comienzo de dicha actividad es variable, en función de las características de la ceniza y composición del cemento empleado, como se ha explicado anteriormente.

De acuerdo con investigaciones **microestructurales**, parece ser que el efecto de la ceniza en la **microestructura**, comienza después de varios días, es clara **al** mes, y entre 1 y 6 meses los productos de la reacción puzolánica se asemejan o incluso son más densos a los del cemento hidratado, en ese mismo período de tiempo.

Como consecuencia, a edades cortas, la porosidad y contenido en fase acuosa es superior y por lo tanto, la resistencia es menor, en presencia de cenizas volantes, mientras que a edades largas, y a medida que evoluciona la actividad puzolánica, se produce un refinamiento de la estructura porosa y un aumento de densidad y resistencias mecánicas, que pueden llegar a superar a las del cemento.

Aunque la calidad de las prestaciones **tecnológicas** son a menudo la única preocupación de los especialistas, sin embargo, un aspecto muy importante de estos materiales es su “Durabilidad” en el medio ambiental donde vayan a *ser* emplazados.

En este sentido, las cenizas volantes mejoran, no sólo la calidad de la

microestructura del cemento hidratado, sino también su durabilidad.

*** Influencia de las Cenizas Volantes en la Durabilidad del Cemento Hidratado en Medios Sulfatados**

Los **entornos** medio-ambientales más generalizados en España, y potencialmente agresivos para los materiales en base cemento Portland son los sulfatados y el agua de mar.

El ataque de los iones **SO₄⁼** al cemento Portland hidratado, y en general de cualquier agresivo externo **al** material, depende de dos factores fundamentales: la permeabilidad del material y la composición química del cemento.

Respecto a la permeabilidad, ésta viene fijada por la red de poros interconectados que constituyen el **material**.

El potencial agresivo penetrará hacia el interior por dicha red de poros, reaccionando en principio, con los iones contenidos en la fase acuosa de dichos poros, y alterando la estabilidad termodinámica del conjunto.

Cuanto **más** impermeables sean los materiales, o lo que es lo mismo, cuanto más pequeños y más homogénea sea la distribución de poros, menor capacidad tendrá el agresivo para penetrar en la estructura.

Es un hecho suficientemente constatado, que las cenizas volantes reducen la permeabilidad del material acabado, siendo este el motivo principal del aumento de la durabilidad de estos materiales en cualquier medio ambiental, (**Manmohan y Mehta (1981), Feldman (1981), Feldman y col. (1990), Mehta (1982) (1986) (1991), Hughes (1985) (1991), Marsh y col. (1985), Ho y Lewis (1985), Cook y col. (1987), Tenoutasse y Marion (1987), Tikalsky y col. (1988), Day y Marsh (1988), Roy (1989), Langley y col. (1989), Malhotra (1990), Massazza y Oberti (1991).**

Reddy y Muruges (1991). Soroushian y col. (1993), **Sturup** y col. (1983)).

Regourd (1987) y **Massazza** y Oberti (1991), explican las razones de la menor permeabilidad de estos materiales en los siguientes términos: Los productos generados en la reacción puzolánica se depositan en el interior de los poros capilares interconectados, de tal manera que pueden llegar a bloquearlos, transformando la red continua de poros capilares en discontinua.

Respecto a la composición química del cemento Portland, y su influencia en la durabilidad en medios sulfatados, es concretamente la parte alumínica la responsable de la menor durabilidad en estos medios.

Una vez que los iones SO_4^- han penetrado en la estructura, comienzan a reaccionar con dicha fase alumínica y la portlandita, formando un **sulfoaluminato** cálcico hidratado, denominado etringita, $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, altamente expansivo, por su gran volumen y superficie específica, que creará, en determinadas circunstancias, tensiones internas y **fisuración** del material.

Algunos autores han verificado también, la formación de yeso. Como consecuencia, la portlandita va desapareciendo y la relación **Ca/Si** del gel CSH va disminuyendo, llegando a convertirse en sílice hidratada (**Taylor, 1990**).

Debido a esto, el contenido en parte alumínica, y concretamente del aluminato **tricálcico (C₃A)** del cemento Portland, está delimitado, cuando vaya a ser empleado en **contrucciones** sometidas a la acción de los sulfatos. (Mehta (1986), Rasheeduzzafar (1992)). entre otros.

Parece ser que las cenizas volantes, inhiben la formación de etringita “expansiva”, debido a que reducen el contenido en portlandita que se consume en la **reacción puzolánica**. Este factor, además de la menor permeabilidad, es la principal razón argumentada por los autores para explicar el aumento de la durabilidad

atribuída a las cenizas volantes, en los medios sulfatados: Talero (1987), Irassar y Batic (1988) (1989) (1990), Gaspar y col. (1990) (1991). Douglas y col. (1991), Freeman y Carrasquillo (1991), Hughes (1991), Tikalsky y Carrasquillo (1992). Reddy y col. (1991) y Thomas (1991).

Por el contrario, otros investigadores, destacan el papel de la difusión iónica junto con la capacidad de combinación de los iones con las fases sólidas, por encima de la permeabilidad del material. Massazza y col. (1979), Buttler (1981). Owens (1982), Bakker (1983),

Un aspecto de gran interés y poco estudiado, es el papel que juegan los constituyentes **alumínicos** de las cenizas volantes en estas reacciones con los iones sulfato, siendo éste un punto a clarificar en el presente trabajo.

El grado de ataque del ión sulfato, además de las características de los materiales de partida y **microestructuras** desarrolladas, depende de la matriz iónica que los contenga. Concretamente, en el caso del agua de mar, aunque la concentración de este **ión** (2000-3000 ppm), es suficientemente elevada como para provocar un ataque severo, sin embargo, su acción se inhibe. (Soroka (1979), Mehta (1986) y Jawed (1991)).

Los mecanismos de esta inhibición no **están** clarificados. Algunos autores, como Mehta (1986), lo atribuyen a la presencia de CO₂ disuelto en el mar, por la formación de aragonito y carboaluminatos, que impiden la **formación** de etringita.

Para Soroka (1979), por ejemplo, es la formación de etringita no expansiva, debido al efecto salmo que la difusión **iónica** a través de los poros produce en la fase acuosa, con un aumento de la solubilidad de las fases **sólidas alumínicas**. De esta manera, el mecanismo de formación de la etringita es “vía disolución” y por lo tanto no es expansiva.

Dada la complejidad **iónica** del agua de mar y las múltiples variables que pueden influir en el comportamiento de estos materiales en medios concretos sulfatados, resulta muy difícil, sino prácticamente imposible, establecer las correctas relaciones causa-efecto necesarias para acotar el estudio científico del fenómeno.

Por estas razones, en estudios preliminares realizados por Lorenzo (1990) y Lorenzo y col. (1991), se intentó clarificar el papel jugado por los iones cloruro como posibles inhibidores de la acción de los sulfatos en el agua de mar.

En dichos trabajos, en los que se emplearon disoluciones de **Na₂SO₄ + NaCl** en concentraciones equivalentes al agua de mar, se llegó a la **conclusión** de que los iones cloruro se combinaban con los productos **alumínicos** generados en la reacción puzolánica, preferentemente a los sulfatos. Como resultado de estos, se formaba un cloro-aluminato hidratado denominado sal de Friedel, en lugar de etringita. Además, se incluía un extenso estudio de la Fase Acuosa de los Poros (FAP), destacando su importancia en los fenómenos involucrados.

*** Importancia del Papel de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)**

Como estamos viendo a lo largo de la Introducción, la fase acuosa contenida en el interior de los poros, no es un elemento pasivo en el interior de la microestructura, por el contrario, interacciona continuamente con las fases sólidas, estableciendo equilibrios cuyas alteraciones, provocadas por agentes agresivos internos o externos, pueden desencadenar la inestabilidad termodinámica del material y, por consiguiente, su degradación. Así mismo, la **composición** química de la FAP, juega un importante papel relacionado con la reactividad **puzolánica** en los cementos con adiciones minerales activas.

Fué Fratini en el **año** 49, quien primero se **interesó** en conocer la composición química de la fase acuosa resultante de la mezcla del cemento Portland con el agua.

A partir de estos estudios, diseñó un ensayo para la determinación del grado de reactividad de las puzolanas naturales, existentes en Italia, dando lugar al famoso ensayo de Fratini (1954).

Posteriormente, las investigaciones se multiplicaron, por la utilidad de las mismas, pero siempre trabajando durante el período cinético de inducción (antes del fraguado), ante la imposibilidad de extraer la fase acuosa, cuando el material ha endurecido.

En la década de los 70, Longuet y col. (1973). diseñaron el equipo adecuado para la extracción de la FAP, a edades largas del cemento hidratado endurecido y se pudo saber, realmente, la evolución con el tiempo de hidratación (hasta 5 años), de la FAP de diferentes tipos de cemento Portland.

A partir de Longuet, las investigaciones se han multiplicado y mecanismos todavía desconocidos, ahora, empiezan a ser comprendidos gracias a los datos aportados, constituyendo una gran herramienta para esclarecer las complejas relaciones: microestructura-propiedad-estabilidad, de este tipo de materiales.

Actualmente, se dispone de documentación suficiente sobre la **composición** química de la FAP del cemento Portland hidratado, a través de los trabajos de: Longuet (1973), Barneyback y Diamond (1981), **Bailey** y Hampson (1982), Rechenberg y Sprung (1983), Way y **Shayan** (1989), Zelwer y Buil (1989), Andersson y col. (1989), entre otros.

Así mismo, algunas investigaciones se han centrado sobre el papel que juegan los niveles de alcalinidad de la FAP en algunas reacciones de degradación provocadas por los **áridos**: Kollek y col. (1986) y la posibilidad que ofrecen los cementos de adiciones activas para rebajar dichos niveles de alcalinidad: Diamond (1981) (1983), Glasser y **Marr** (1984). Nixon y col. (1986), **Struble** y Diamond (1986). Silsbee y col. (1986), **Canham** y col. (1987). Lorenzo y col. (1991). Thomas

y col. (1991).

Otros autores, y desde el punto de vista de la influencia de la FAP en la corrosión de las armaduras metálicas, se han interesado en determinar la concentración de ion Cl^- en la FAP de materiales expuestos a la acción del mismo: Page y **Vennesland (1983)**, Diamond (1986), Byfors y **Hansson (1986)**, Andrade y Page (1986), Mangat y Kribanandan (1987). Kawamura y col. (1988), **Yonezawa y col. (1988)**, Kayyali y **Haque (1988)**, Tritthart (1989) (1992), Arya y Newman (1990), Goñi y Andrade (1990), entre otros.

Pero pocos antecedentes se han encontrado sobre la incidencia de cenizas volantes en la composición química de la FAP del cemento Portland hidratado: Diamond (1981), Nixon y col. (1986), Kawamura y col. (1988), Fraay y col (1989), Fraay y Bijen (1990), Berry y col. (1990) y ninguno referente a cenizas volantes de procedencia española, constituyendo las aportaciones del presente trabajo, una novedad en este campo.

Otro aspecto de gran interés a estudiar, a partir de los datos sobre la composición química de la FAP, es el químico-físico, y concretamente, los diferentes autores han centrado sus investigaciones en el equilibrio **termodinámico** de la portlandita.

La portlandita juega un papel fundamental en la **microestructura** del cemento Portland hidratado, por ser el compuesto hidratado de mayor solubilidad, de ahí que el conocimiento de sus factores de saturación en la FAP puede ser de gran utilidad, por ejemplo, para detectar cualquier situación anómala **y**, por lo tanto, predecir **la** estabilidad termodinámica del material.

Así mismo, estos factores de **saturación** en la FAP, juegan un importante papel como **controlantes** de la duración del período cinético de inducción, en las reacciones de hidratación del cemento Portland. Diamond (1975). Fujii y Kondo

(1981). **Bailey** y Hampson (1982), Gartner y col. (1985), Gartner y **Jenning** (1987). Moragues y col. (1987) (1988) (1990), Lorenzo (1990). Weiping (1992). entre otros.

En el presente trabajo, se ha aplicado el concepto de los factores de saturación, al caso concreto de la reactividad puzolánica, reacción en la que como ya se ha mencionado, la portlandita juega un importante papel, así como también a las reacciones provocadas por la penetración de iones Cl^- y $\text{SO}_4^{=}$.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Dos han sido **los** principales objetivos de este trabajo: en primer lugar, determinar las modificaciones que, dos tipos de cenizas volantes españolas, introducen en el desarrollo de las reacciones de hidratación y por lo tanto en la microestructura de la pasta de un cemento Portland hidratado, y en segundo lugar, evaluar la durabilidad o estabilidad de dichas **microestructuras** en medios sulfatados.

La caracterización microestructural se ha efectuado teniendo en cuenta cada uno de sus componentes:

- * Fases sólidas
- * Porosidad y **distribución** de tamaño de poros
- * Fase Acuosa de **los Poros** (FAP)

Se ha hecho un seguimiento de la resistencia mecánica, propiedad tecnológica principal de este tipo de materiales, en función de una serie de variables cuidadosamente seleccionadas y siempre correlacionando **propiedad-microestructura-estabilidad**.

Las fases sólidas fueron estudiadas por Difracción de rayos X, **Análisis** Térmico y **Microscopía** Electrónica de Barrido.

La porosidad y distribución del **tamaño** de poros se determinó **mediante** Porosimetría de **Intrusión** de Mercurio y la composición de la FAP, extraída por aplicación de altas presiones mecánicas, se determinó por diferentes **técnicas** analíticas: **Espectroscopía** de Emisión de Llama, **Cromatografía** fónica, etc.

Dada la importante relación de las características de los materiales de partida en los dos objetivos prefijados, estos materiales se eligieron en **función** de algunos

parámetros como: tamaño y distribución de partículas, parte vítrea y contenido en fases alumínicas, en el caso de las cenizas volantes. Así mismo, para el cemento, se eligió un tipo Portland con bajo contenido en fases alumínicas, con el **fin** de destacar la importancia de las correspondientes fases de las cenizas.

A partir de los estudios de fase acuosa, los objetivos perseguidos fueron, por una parte, destacar los niveles de **alcalinidad alcanzados** y el papel jugado por los álcalis de las cenizas volantes. Por otra parte, intentar evaluar el grado de reactividad **puzolánica** y reacciones asociadas en los medios sulfatados.

Dentro de la durabilidad de los materiales hidratados correspondientes, en medios sulfatados, el objetivo principal **fué** el encontrar una explicación a la inhibición de la agresividad de los iones sulfatos en el agua de mar y corroborar ciertas hipótesis de comportamiento planteadas en un trabajo previo de Tesina de Licenciatura (Lorenzo (1990)), entre las que se incluía un aumento de la reactividad **puzolánica** en dichos medios.

1. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

1. MATERIALES Y **MÉTODOS** EXPERIMENTALES

1.1 MATERIALES UTILIZADOS

* Cemento Portland (**CP**)

El tipo de cemento empleado ha sido un Portland I-45 con bajo contenido en fases **alumínicas** y cuyos estudios de caracterización se incluyen en el apartado III. 1. Este bajo contenido en fases **alumínicas** del cemento se eligió con el **fin** de destacar el papel de dichas fases, pertenecientes a las cenizas, en los medios sulfatados.

La palabra cemento viene del latín “caementum”, que a su vez se deriva del verbo “caedere”, precipitar, y que para los antiguos romanos significaba argamasa. Según otras versiones su etimología puede **proceder** del verbo griego “Koimaein”, acostar, dormir, por la propiedad de endurecerse o “dormirse” que es como se denomina al hecho de fraguar el cemento, en algunas regiones.

El cemento Portland fue patentado en Inglaterra en el año 1824, por John Aspolin, y por su **aspecto** parecido a la piedra de Portland (Condado de York), se dió el nombre de “cemento Portland” **al** producto obtenido.

Según la Norma UNE 80-301 los cementos, en general, se definen como conglomerantes hidráulicos, esto es, materiales artificiales de naturaleza inorgánica y mineral, que finamente molidos y amasados convenientemente con agua, forman pastas, que fraguan y endurecen a causa de las reacciones de hidrólisis e hidratación de sus constituyentes, dando lugar a productos hidratados **mecánicamente** resistentes y estables, tanto **al** aire como bajo agua.

Como materias primas para su **fabricación** se utilizan la caliza y **sustancias** arcillosas naturales (arcillas, margas, etc), que mezclándose en proporciones

adecuadas, se muelen y **homogeneizan**, introduciéndose la mezcla así **obtenida** en hornos especiales (en la actualidad, casi exclusivamente giratorios), en donde se sinterizan a temperatura de **1000-1500°C**. Aproximadamente de **1100-1400 Kcal/g** de energía, se consumen en la fabricación del clínker.

Después de la cocción de las materias primas durante el período requerido, el clínker resultante es enfriado y molido (molturación) con un **4-5 %** de yeso (y algunas veces otros aditivos) basta un grado específico de **finura**. El producto, que se obtiene de este modo, se denomina cemento Portland.

La principal propiedad del CP es su actividad hidráulica (conglomerante hidráulico). Para que los materiales actúen como conglomerantes hidráulicos, tienen que cumplir dos requisitos fundamentales: primero, deben reaccionar con el agua en una extensión y velocidad suficientes y segundo, la reacción debe dar lugar a nuevos sólidos de muy baja solubilidad necesarias en agua y con una microestructura, que sea capaz de originar las resistencias **mecánicas**, estabilidad de volumen, etc. La actividad hidráulica es debida a los constituyentes del CP, y a su pequeño tamaño de partícula.

**** Composición Química**

Desde sus inicios hasta la actualidad, el CP ha experimentado una serie de modificaciones en su composición química tradicional, que mejoran sustancialmente las prestaciones y durabilidad del material acabado. Debido a esto, existe una **clasificación** y normalización de los diferentes tipos de cementos según sus composiciones químicas.

Nos referiremos al tipo I-45 de la **clasificación** UNE, por ser el que se ha empleado en este trabajo.

Los **cuatro** óxidos mayoritarios que integran la composición química del clínker del CP son: óxido **cálcico** (CaO), sílice (**SiO₂**), alúmina (**Al₂O₃**) y óxido de

hierro (Fe_2O_3); además contiene como elementos minoritarios: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} y S^{2-} .

En el caso del CP tipo I-45, el porcentaje (peso de cemento) en óxidos de los elementos antes citados, es el siguiente:

Oxido	(%)
CaO	64.0-65.0
SiO_2	20.1-21.1
Al_2O_3	4.2- 7.2
Fe_2O_3	2.9- 4.9
SO_3	2.0

La composición química del cemento tiene una gran importancia, desde el punto de vista de la durabilidad del material acabado, en los diferentes medios ambientales de sus emplazamientos. Así, por ejemplo, el contenido de la parte aluminica (Al_2O_3) jugará un papel muy relevante en las **estructuras** cuyos emplazamientos estén en contacto con agua de mar o en terrenos yesíferos, como puede ser el caso de España, donde abundan estas condiciones. Esta parte aluminica puede reaccionar con los iones sulfato del medio, formando un sulfo-aluminato **calcico** hidratado, denominado "**etringita**" de gran volumen y por lo tanto expansivo, que podría crear tensiones internas y **fisuración** del material. Por esta razón, y como ya se ha mencionado, para este trabajo se ha escogido un tipo de cemento de **bajo** contenido en Al_2O_3 , con el fin de destacar el comportamiento de la parte aluminica de las cenizas volantes (CV) en los medios sulfatados escogidos.

**** Composición Mineralógica**

Los principales constituyentes mineralógicos del CP son:

Silicatos Cálcidos

El C_3S y $\beta-C_2S$ son los dos tipos de silicatos **cálcidos** constituyentes del CP en proporciones del **45-60%** y **15-30%** en peso, respectivamente. Ambos contienen pequeñas impurezas de iones: Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , K^+ , Na^+ y S^{2-} que dan lugar a las formas impuras, conocidas como **alita** y **belita**. Sus reactividades hacia el agua son diferentes (la **alita** es mucho más reactiva), aunque sus mecanismos de hidratación son semejantes.

Aluminatos Cálcidos

El principal aluminato **cálcido** presente en el clínker del CP es el **tricálcido** C_3A (6-12%). Además, existe un ferroaluminato cálcico de composición C_4AF (6-8 %). Ambos compuestos al igual que los silicatos contienen impurezas de Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y SiO_2 . Sus estructuras cristalinas son muy complejas y se caracterizan por un elevado contenido en grandes huecos estructurales que **les** confieren una altísima reactividad.

Así pues, la hidratación del C_3A es prácticamente inmediata, **desprendiéndose** una gran cantidad de calor y precipitando los aluminatos hidratados con la **pérdida** de consistencia y solidificación de la pasta (no deseable en términos de trabajabilidad y puesta en obra del material).

Con el **fin** de evitar este **rápido** fraguado, se añade yeso **al** clínker de cemento (**5-6%**), como regulador de fraguado.

Oxido de Magnesio

La fuente de MgO en el cemento es principalmente la dolomita, presente, como impureza, en la mayoría de las rocas calizas. Una parte del MgO (2 %) puede formar soluciones sólidas con los compuestos ya descritos, sin embargo, el resto **está**

en forma de MgO cristalino (**periclasa**) y su hidratación para dar el hidróxido es lenta y expansiva pudiendo originar fisuras en el hormigón endurecido.

Oxido de Calcio

La cal libre, no combinada con la sílice o alúmina, esta raramente presente en los modernos CP. Las principales causas de su presencia son: una inadecuada proporción de las materias primas y un tiempo y temperatura insuficientes de clinkerización. Al igual que el **MgO**, la cal cristalina se hidrata lentamente y da lugar a una reacción expansiva, capas de **fisurar** el hormigón endurecido.

Compuestos Alcalinos y Sulfatados

Los iones alcalinos Na^+ y K^+ se derivan de las materias primas empleadas en la fabricación del clínker de cemento, **siendo** la cantidad total, expresada como **Na_2O** , equivalente entre **0.3- 1.5 %**. Una parte de los sulfatos generalmente proviene del combustible que se emplea para el funcionamiento del horno y su presencia tiene una influencia significativa en las reacciones iniciales de hidratación del cemento. Cuando el contenido en sulfato es bajo, los iones alcalinos se introducen en las estructuras del **C_3A** y **C_2S** . La fuente de la mayoría de los sulfatos es el yeso, que se añade al clínker. El principal objetivo del yeso es retardar el rápido fraguado que origina la alta reactividad del **C_3A** hacia el agua. El sulfato **calcico** puede estar como yeso (**$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**), como hemihidrato (**$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$**) o como anhidrita (**CaSO_4**). Pueden estar presentes en el cemento debido a una deshidratación parcial del yeso producida por el calor generado durante la molienda, o durante el almacenamiento del cemento. Su presencia no es deseable pues debido a su gran solubilidad podrían originar falsos fraguados por precipitación de yeso a primeras edades.

**** Características Físicas**

Tamaño de Partícula

Además de la diferente capacidad de reacción hacia el agua de los constituyentes del CP, el tamaño de partícula es un factor importantísimo que afecta grandemente en dichas reactividades. Cuanto menor sea el tamaño, más rápida será la reacción. Para una composición dada de cemento, la velocidad de reacción, y por lo tanto el desarrollo de resistencias, puede ser aumentada por una molienda **fina** del cemento. Sin embargo, el costo de la operación y el excesivo calor que puede generarse durante la hidratación, delimitan, de hecho, el tamaño de partícula. En general, tamaños **> 45 μ m** son difíciles de hidratar y **> 75 μ m** nunca pueden hidratarse completamente. Sin embargo, una estimación comparativa de las velocidades de hidratación de cementos de similar composición, sólo puede hacerse a partir de la distribución del tamaño de partícula, que se suele realizar por el método de la Permeabilidad al aire (**Blaine**), según la norma ASTM C-204, o bien, mediante difracción de rayos láser.

Para la elaboración de este apartado se ha consultado la siguiente bibliografía: Mehta (1986), Taylor (1990), **Rasheeduzzafar** (1992). **Biczók** (1968), Normas UNE del Hormigón y el Cemento (1993).

* **Cenizas Volantes (CV)**

En este trabajo se han empleado dos tipos de cenizas volantes procedentes de dos centrales térmicas **españolas** que han sido suministradas por ASINEL. Ambas cenizas proceden de la **combustión** de carbones bituminosos, con bajo contenido en calcio, por lo que se encuadran en el tipo F de la **clasificación** UNE. La elección de ambas cenizas se ha hecho en **base a**: su diferente **tamaño** y distribución de **partículas**, su diferente grado de **crystalinidad** y su diferente contenido en parte aluminica.

Los estudios de caracterización se presentan en el apartado III. 1.

El término “ceniza volante” se usa, a menudo, para describir un material de

finas partículas arrastrado en los gases de los hornos industriales, que emplean combustibles **tales** como: carbones antracíticos, bituminosos, sub-bituminosos y lignitos, considerados por orden de mayor a menor potencia calorífica y de menor a mayor tamaño de volátiles.

La producción de energía eléctrica mediante combustibles sólidos, se está incrementando considerablemente, calculándose que en el año 2010 el volumen mundial de cenizas volantes, como subproducto de estas industrias, alcanzará valores de **800x10⁶** toneladas.

En **España**, concretamente, la producción en el año 1992 **fué** de 9.5 **Mt/año**. De éstas, el 80% se acumula en las escombreras; el 20% se aprovecha, utilizando sólo el 1% en construcción. En cambio, en Portugal han pasado de una utilización prácticamente nula, a ser mayor la demanda que la oferta, y en Alemania se emplea el 80% con un producto no mejor que el **español**.

Dados los problemas de contaminación ambiental, que se producirían si estos materiales salieran libremente con los gases de los hornos, se suelen separar mediante **electrofiltros** o por precipitación.

Sm embargo, el posterior almacenamiento y confinamiento de estos residuos, sigue siendo un gran problema, por lo que el reciclado y aprovechamiento de las propiedades que puedan presentar estos materiales, es un tema de **interés** prioritario en los países productores.

Debido a que su composición química es bastante similar a la del CP en el contenido en óxidos de Al, Si y Fe, existe una compatibilidad entre ambos materiales: ceniza volante-cemento Portland.

Pero además, algunas tienen actividad **puzolánica**, propiedad que mejora sustancialmente las prestaciones **mecánicas** y durabilidad del cemento hidratado, por

lo que los diferentes países han normalizado y comercializado nuevos tipos de cemento en los que se sustituye parte del clínker del cemento por CV.

Las cenizas se han utilizado también como elementos sustitutivos o complementarios de las fracciones finas de los **áridos**, cuando éstos son deficitarios en ellas. Finalmente, se han empleado también como aditivo para hormigón, o como material cementante complementario o sustitutivo del cemento.

Estos podrían ser los principales motivos generales de empleo de las CV, desde puntos de vista técnicos, aunque también los hay de carácter económico: ahorro de clínker en el cemento (y por consiguiente de energía-combustibles, electricidad) y materias primas en la fabricación del cemento, cuando se utilizan molidas **y/o** mezcladas con el clínker en fábrica; y ahorro de cemento en el hormigón, y por lo tanto, reducción del costo de éste, cuando se añaden directamente en las hormigoneras de las centrales o de las obras.

Sin embargo, no todas las cenizas volantes sirven para estos fines, debido a determinadas reacciones químicas que se pueden producir con efectos negativos sobre la estabilidad del hormigón. Estas reacciones dependen de la composición química y mineralógica de las cenizas, que es bastante variable en función del tipo de carbón empleado.

Así pues, existen especificaciones y clasificaciones muy detalladas para el buen empleo de estos subproductos industriales en el **ámbito** de los materiales de construcción.

Según la clasificación de CV especificada en la norma UNE-83 y en función de las diferencias en la composición mineralógica y sus propiedades, las cenizas pueden dividirse en dos categorías: Clase F y clase C.

La clase F, que contiene menos de un 10% de **CaO**, es generalmente un producto de combustión de la antracita y carbones bituminosos y produce **las** cenizas

de “bajo contenido en calcio”.

La clase C contiene entre 15 a 35 % de **CaO**, es generalmente un producto de combustión del lignito y carbones sub-bituminosos y produce las **cenizas de** “alto contenido en calcio”.

Ambos tipos contienen una preponderancia de componentes amorfos y en el caso de las de alto contenido en calcio tienen propiedades **puzolánicas** y cementicias.

El tipo de cenizas volantes empleadas en este trabajo corresponden a la categoría F de la clasificación UNE, por lo que a **continuación** se describirán sus características.

**** Composición Química**

Las cenizas son particularmente ricas en **SiO₂**, **Al₂O₃** y **Fe₂O₃** y otros óxidos minoritarios **tales** como **CaO**, **MgO**, **MnO**, **TiO₂**, **Na₂O**, **K₂O**, **SO₃**; además contienen humedad y algún carbonato procedente de la carbonatación de la cal libre así como agua combinada retenida en los residuos de los minerales arcillosos. Así mismo está presente en ellas un porcentaje variable de “inquemados” o carbón, que puede **influir** negativamente en las aplicaciones de estos materiales al campo de la construcción, por lo que tal porcentaje esta delimitado.

Debido al rápido enfriamiento, las cenizas contienen aproximadamente **50-90%** de partículas vítreas o amorfas, 10 a 30% compuestos cristalinos y entre un **10 y 16%** de carbón **inquemado**.

Los óxidos, ácidos **y básicos**, que componen las cenizas se encuentran formando parte de constituyentes **análogos** a los minerales arcillosos, de tal manera que del **50 al 80%** del total de las mismas son sílico-aluminatos, en tanto mayor proporción cuanto mayor es la edad de los carbones de procedencia (mayor por

tanto, en los bituminosos y sub-bituminosos por ser más viejos).

La formación de los sílico-aluminatos tiene lugar primeramente por fusión, durante la cual se produce la esfericidad de las partículas, debida a la tensión superficial del magma fundido. Después y durante el enfriamiento puede tener lugar una recristalización parcial de los constituyentes.

En el caso de las cenizas de la clase F, de procedencia bituminosa, la parte cristalina se compone de:

Magnetita	0.8-6.5%	Fe_3O_4
Hematite	1.1-2,6%	$\alpha-Fe_2O_3$
cuarzo	2.2-8.5%	$\alpha-SiO_2$
Mullita	659.0%	$Al_6Si_2O_{13}$
Cal libre	< 3.5%	CaO ;

Otros minerales como **goetita**, pirita, calcita, anhidrita y **periclasa** pueden aparecer como trazas.

La parte vítrea, así mismo, la constituyen estos minerales en estado amorfo.

** **Características** Físicas

Tamaño de Partícula

La forma y tamaño de las partículas, así como su distribución, son características físicas de **las** CV de gran importancia, desde el punto de vista de su reactividad **puzolánica** y por tanto de las prestaciones **mecánicas** del hormigón. Como en todos los sólidos, cuanto menor sea su **tamaño** de partícula y por lo tanto mayor su superficie específica, mayor **será** su potencial reactivo.

A partir de estudios por **microscopía** electrónica se ha podido determinar una gran variedad de formas y tamaños de partículas en las CV. Estas pueden ser: esféricas o angulares, dependiendo de la temperatura de combustión. Si ésta es baja, no se produce fusión y la forma es irregular, por el contrario, si la temperatura es alta y se alcanza la fusión, la forma es esférica. Estas esferas suelen estar huecas, denominándose “cenosferas”, que a su vez pueden estar rellenas de esferas más pequeñas, llamadas “plenosferas”.

Los **tamaños** de las partículas pueden oscilar entre **0.2 μ m** y **200 μ m**, aunque la mayoría son **> 1 μ m**. En general tamaños **> 125 μ m** llevan implícitos una gran porosidad de las partículas, que a su vez contienen alta cantidad de inquemados, por lo que **tales** cenizas no suelen ser recomendadas.

**** Puzolanicidad**

El vocablo Puzolana se deriva de Pozzolf, región de Italia en la que la roca típica es volcánica, muy fragmentada y de composición **basáltica**. Son a estas rocas, por lo tanto, a las que se denominan puzolanas. Una propiedad de las mismas, descubierta por los romanos, es la “puzolanicidad”, consistente en la reacción química, en presencia de agua, de los componentes sílico-alumínicos con la cal o el hidróxido **calcico**, con formación de compuestos insolubles en agua (**hidráulicos**) de propiedades cementicias. Es por esto por lo que los romanos las empleaban en sus construcciones como morteros hidráulicos.

Algunos sub-productos industriales como: escorias de alto horno, cenizas volantes, etc., tienen esta propiedad, que ha resultado de gran utilidad, tanto **técnica** como económica, en el ámbito de los materiales de construcción.

En realidad, la reacción **puzolánica** es una reacción ácido-base, que transcurre entre la parte ácida (sílice y alúmina) del material **puzolánico** y la parte **básica** (CaO o **Ca(OH)₂**), que suministra el cemento.

Dada la importancia que tiene esta reacción por las mejoras que introduce en el cemento hidratado, ha sido descrita detalladamente en la Introducción de esta memoria.

En este apartado, sólo se destaca que, siguiendo las normas habituales que rigen la reactividad del estado sólido en el caso de las cenizas, esta propiedad se incrementará: 1) Cuanto menor sea su tamaño de partícula y 2) cuanto mas vítreo o amorfo sea el material.

**** Radioactividad**

La mayoría de los materiales naturales como: minerales, rocas y carbones son radioactivos debido a que contienen trazas de elementos, cuyos núcleos se desintegran espontáneamente emitiendo radiación electromagnética.

La radioactividad natural de los materiales de **construcción** se debe a la presencia de **K⁴⁰**, **Ra²²⁶** y **Th²³²**.

En el caso de las cenizas volantes, los elementos radioactivos son: **K⁴⁰**, **U²³⁸** y **Th²³²**, que producen una radioactividad (200-750 **Bq**) ligeramente superior a la de los materiales habituales de construcción.

Ademas, la producción de gas **radon (Rn²²²)**, emitido por la desintegración del **U²³⁸**, puede emigrar hacia el exterior de las construcciones contaminando la atmósfera y dañando los organismos. Sin embargo, la emisión de las cenizas volantes es muy baja debido a su amorfa y densa estructura, que impide el escape del gas **radon**.

La elaboración de este capítulo se ha basado en un reciente libro emitido por el Comité **Técnico 67-FAB " Uso de Cenizas Volantes en Construcciones"** de la RILEM (The **International Union of Testing and Research Laboratories**

for Materials and Structures): in “Fly Ash Concrete”. Editor Wesche K.(1991), así como en autores tales como Calleja (1982 y 1983) y De Luxán y col. (1988, 1989 y 1991).

1.2 METODOS EXPERIMENTALES

* Preparación y tratamiento de las Muestras

Se prepararon mezclas de cemento con dos tipos de cenizas volantes (denominadas CV-A y CV-B) en proporciones de 0%, 15% y 35 % (por peso de mezcla) que fueron homogeneizadas en una **túrbula** durante un período de tiempo de dos horas.

El criterio seguido para la elección de los porcentajes se ha basado en los especificados en las Normas UNE (**normativas** españolas **al** respecto).

A continuación cada material se amasó durante un minuto con agua desionizada, empleando una relación **agua/material** de 0.4. Después del amasado, 12 porciones de cada mezcla fueron enmoldadas en moldes prismáticos de dimensiones 1cm x 1cm x 6cm y compactadas en mesa de sacudidas. Al cabo de un día al 100% de humedad relativa (H.R.), 6 series de 12 probetas de cada material fueron **desenmoldadas** y mantenidas a 100% H.R. durante períodos de: 1, 7, 21, 28, 56 y 90 días, con el **fin** de estudiar las posibles modificaciones **introducidas** por las cenizas en la reacción de hidratación del cemento.

Por otra parte, con el objeto de estudiar la influencia de los medios escogidos en el material hidratado, después de un curado en agua durante 21 **días**, 8 series de cada material se sumergieron: 4 en **Na₂SO₄**, 4 en **Na₂SO₄+NaCl** y sus equivalentes en agua **filtrada** como referencia, durante períodos de tiempo de: **7, 28, 56** y 90 días. De **tal** manera que el número de series estudiadas en las diferentes condiciones suman un total de 114.

En ambos casos, agua y disoluciones, las muestras se mantuvieron en botes cerrados a una temperatura de $21^{\circ}\text{C}\pm 2$, empleando un volumen de solución de 700 ml por cada 12 muestras.

Los medios elegidos para el estudio del comportamiento de cada material han sido disoluciones de Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, en concentraciones equivalentes al agua de mar (0.45M de Cl^- y 0.03M de SO_4^{2-}). Se tiene conocimiento de una serie de estudios sobre el efecto de cada uno de estos iones aislados sobre el cemento hidratado. Como ya se ha mencionado en la Introducción, se sabe que los iones sulfato tienen un comportamiento mucho más agresivo hacia la pasta de cemento cuando están aislados, que en su combinación con otros iones, por ejemplo los del agua de mar. En este caso, la existencia de una mezcla iónica compleja (Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , etc) hace difícil establecer las relaciones causa-efecto entre un ión agresivo determinado y su acción sobre el material. Por esta razón se han aislado variables estudiando la acción del SO_4^{2-} independientemente y la acción de la mezcla $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$, con el fin de determinar en que manera la presencia de cloruros activa o inhibe la **acción** de los sulfatos.

* Ensayos empleados

Se han aplicado, tanto en los estudios de durabilidad de los materiales en los diferentes medios, como en la caracterización y medida del grado de puzolanidad de las CV, metodologías de trabajo estandarizadas y homologadas en los diferentes países. Los materiales de construcción son tan heterogéneos, en composición química y estructural, que la precisión de los datos obtenidos en los diferentes aspectos de su estudio, no es muy buena. A **fin**es comparativos entre laboratorios y países, se hace necesario, pues, normalizar las metodologías de ensayo.

Las normativas de ensayos están muy desarrolladas en el caso de la caracterización de cementos y cenizas; concretamente, la Comunidad Europea acaba de aprobar la norma de caracterización y uso de CV como adiciones al cemento, después de aproximadamente 20 años de discusiones entre países. Pero,

lamentablemente, en lo que se refiere a la durabilidad de estos materiales, aunque existen muchos tipos de ensayos, no hay una normalización de los mismos. Cada investigador escoge el ensayo según su criterio. En nuestro caso, el ensayo escogido para la realización del presente trabajo ha sido el de Köch-Steinegger (1960).

* Ensayo Acelerado de **Köch-Steinegger**

El criterio seguido para la elección de este tipo de ensayo, ha sido en base a ser el empleado tradicionalmente en el Instituto Eduardo Torroja, para el estudio de la durabilidad de los materiales de construcción en los medios o ambientes más comunes en **España**, con una precisión de $\pm 10\%$ en los datos obtenidos, **Gáspar** y **Sagrera** (1990 y 1991). **Lorenzo** (1990). **Lorenzo** y col. (1991), **entre** otros.

Esta clase de ensayo acelerado de laboratorio se emplea para evaluar la durabilidad a través del grado de resistencial ataque químico de la pasta hidratada, o mortero en diferentes medios. El tipo de probeta prismática (**1cmx1cmx6cm**), de pequeño **tamaño**, permite una **difusión iónica** rápida de los iones agresivos hacia su interior y por lo tanto la posible reacción con el material en estudio, se acelera.

La metodología del ensayo se basa en la medida de la resistencia a **flexotracción** de una media de 4 probetas, mantenidas durante 28 y 56 **días**, (después del período de curado de 21 **días** en agua potable), en el medio elegido. Comparativamente, a modo de referencia, se hace un estudio similar, pero en agua destilada. El cociente de las resistencias obtenidas en el medio a estudiar y el agua destilada (**índice** de resistencia), a 28 y 56 días, debe ser mayor que **0.70-0.80**, para que el cemento pueda considerarse como resistente a la disolución escogida.

En este trabajo se han hecho modificaciones sobre los períodos de tiempo a considerar, que han sido: 7, 28, 56 y 90 días, con el **fin** de obtener mayor cantidad de datos, que nos ayudarán a interpretar mejor los fenómenos ocurridos. La ampliación del tiempo a 90 días **es** para asegurar el alcance de los nuevos

equilibrios, que se establecen con el medio exterior. Así mismo, el número de muestras se ha ampliado a 12, con el fin de acotar mejor la precisión de los datos. El agua utilizada para el curado ha sido agua potable **filtrada**.

* **Ensayo de Fratini**

Este tipo de ensayo se emplea para evaluar el grado de actividad **puzolánica** de un material y esta normalizado (UNE 80-288-88). **Fué** ideado por **Nicola Fratini** en 1949. El ensayo consiste en introducir el material a estudiar en una **disolución** saturada de **Ca(OH)₂**, a una temperatura de **40°C**. **Después** de un período de tiempo comprendido entre 8 y 15 días (suficiente para alcanzar los equilibrios), se analizan las concentraciones de **Ca²⁺** y OH⁻ de la disolución. Estos datos se comparan con los correspondientes a la curva de solubilidad del **Ca(OH)₂** a **40°C**. Si la concentración de **Ca²⁺** se encuentra por debajo de dicha curva, es indicativo de actividad puzolánica, si por el contrario se sitúa por encima de la curva, demostraría la ausencia de actividad puzolánica.

Este ensayo se sigue empleando en la actualidad, aunque, a nuestro entender, puede ser mejorado sustancialmente, si se manejan datos analíticos de la fase acuosa intersticial real, ya que es el medio donde se va a dar la reacción puzolánica. Detalles del tratamiento de datos se ampliarán en el apartado de resultados de Fase Acuosa.

• **Ensayo del Índice de Actividad Resistente**

Este ensayo está normalizado (UNE 83-541) y también se utiliza para evaluar el grado de actividad **puzolánica**.

En este caso, se miden resistencias a compresión en probetas de mortero de tamaño **(4x4x16)** cm. Como referencia, se emplean probetas similares pero sin adición. El **índice** de actividad resistente es el cociente entre los valores de resistencia de la muestra problema y los obtenidos en las muestras de referencia,

expresados como porcentajes. La presencia de actividad **puzolánica** se pone de manifiesto cuando los **índices** sean **> 75 %** a los 28 días y **> 90%**. a los **90** días del amasado.

II. METODOS ANALITICOS. APARATOS

II METODOS ANALITICOS. APARATOS

Equipo de Extracción de la FAP

Para la Extracción de la FAP se ha empleado un equipo no comercializado y fabricado en la Universidad de Aston, Birmingham, que se presenta en la Fig. 1. Este equipo está diseñado para operar a una presión mecánica máxima de 550 **MPa**. Los diferentes cilindros están fabricados con una aleación especial de acero SAE 4340, para resistir altas presiones.

La muestra (**≈ 250gr**) se coloca en un cilindro central de 5.3 cm de diámetro, y es presionada lentamente mediante un pistón hasta llegar a 550 **MPa**. La FAP se recoge con la ayuda de una jeringa acoplada a un sistema de drenaje situado en la base.

El volumen de líquido recogido depende fundamentalmente de la relación **agua/cemento** y del grado de hidratación del material.

En el presente trabajo los volúmenes recogidos han oscilado entre 0.5 **ml** a edades largas y 5 **ml** a edades cortas.

Debido a la elevada alcalinidad de la FAP, los **análisis** pertinentes se deben hacer **rápidamente**, para evitar la **carbonatación** ambiental.

Se han realizado un total de 114 extracciones, empleando en cada una de ellas series de 12 muestras similares, que fueron sometidas a la extracción después de medir sus resistencias **mecánicas** a **flexo-tracción**.

Los resultados analíticos de la FAP dependen de las condiciones de extracción, que no **están** normalizadas. Así, por ejemplo, dependiendo de la

velocidad de aplicación de la presión mecánica y del tope máximo alcanzado se extraerá más o menos líquido. A presiones bajas, comienza a liberarse el agua libre contenida en los poros del material, y de tensión superficial menor, en la que los diferentes iones se encuentran en concentraciones más bajas; a medida que la presión aumenta, se libera el agua cercana a las paredes de los poros y por lo tanto sometida a las acciones de superficie de los sólidos, en la que la concentración **iónica** será mayor.

En todo el proceso, desde la fabricación de los materiales, tratamiento, extracción de la FAP y análisis cuantitativo de los iones, es la **extracción** la que introduce el mayor error operativo. Se ha comprobado que los datos analíticos se pueden dar con una precisión de un 10%. debido a esta operación de extracción.

* Espectroscopía de Emisión de Llama

Los **análisis** cuantitativos de Na^+ y K^+ se han realizado por Espectroscopía de Emisión de Llama, utilizando un equipo **Perkín Elmer** modelo 305. El tipo de llama ha sido aire-acetileno; las muestras fueron **diluidas** convenientemente y como supresor de ionización se empleó **Cs^+ al 0.1 %**, tanto en los patrones como en las muestras problemas.

La Espectroscopía de Emisión de Llama (también llamada Fotometría de Llama), tiene amplias aplicaciones en el análisis elemental y se usa principalmente para la cuantificación de sodio, potasio, litio y calcio especialmente en tejidos y líquidos biológicos.

Por razones de conveniencia, rapidez y relativa falta de interferencias, esta técnica analítica se ha transformado en el método de elección para el **análisis** de **estos** elementos, que suelen ser **difíciles** de determinar por medio de **otras técnicas**. Este método se ha aplicado con distinto grado de éxito a la cuantificación de casi la mitad

de los elementos de la tabla periódica. Por este motivo, la Espectroscopía de Emisión de Llama se considera como una de las más importantes herramientas de la Química Analítica.

Los instrumentos para el trabajo de Espectroscopía de Emisión de Llama poseen una estructura semejante a la de los instrumentos de Absorción de Llama, excepto por el hecho de que en los primeros la llama actúa como fuente de radiación; en consecuencia, la lámpara de cátodo hueco y el divisor periódico no son necesarios.

* **Cromatografía Iónica**

Esta técnica se ha empleado para el **análisis** cuantitativo de iones SO_4^{2-} . El equipo utilizado ha sido un Dionex, modelo **2000i/SP** con supresión química, dotado con un sistema de detección conductimétrico. El tipo de columna intercambiadora ha sido AS4; los **análisis** se hicieron con un eluyente: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$, a una velocidad de éste de 2.0 **ml/min**.

La Cromatografía abarca un grupo variado e importante de **métodos** de separación, que permiten al químico separar e **identificar** componentes estrechamente relacionados, presentes en mezclas complejas; muchas de estas separaciones son imposibles por otros medios.

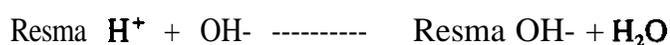
En todos estos métodos se emplea una fase estacionaria y una fase móvil. Los componentes de una mezcla se transportan a través de una fase estacionaria por medio de una fase móvil, que fluye; las separaciones se basan en las diferencias de velocidad de migración entre los componentes de la muestra.

De los distintos tipos de cromatografía, nos fijaremos en aquellos en los que la fase móvil es líquida.

Las resinas de intercambio iónico son las más utilizadas para cromatografía en columna. A diferencia de los demás métodos en columna, el disolvente es por lo general agua y las especies a separar son iones.

La cromatografía de intercambio iónico es una técnica de detección de aniones ó cationes, que se basa en la diferente capacidad de los mismos a quedar retenidos en una columna. **Las** medidas se realizan en base a la conductividad eléctrica de la muestra.

Inicialmente se pasa por el sistema **precolumna-columna** una solución de un eluyente básico, de manera que en la columna queden retenidos los OH-:



Posteriormente. se hace pasar por el mismo sistema la mezcla a analizar, quedando retenidos en la columna los iones según su diferente afinidad.



Se vuelve a pasar el eluyente que elimina los iones de los centros activos, que, de acuerdo con su diferente **afinidad**, van saliendo por la columna:



* **Valorador Automático**

Los **análisis** cuantitativos de Ca^{2+} , Cl^- y OH se realizaron **mediante** un Valorador Automático de la casa **Mettler** modelo DL 40 RC. Disoluciones de **AgNO₃** 0.1 ó 0.01 N, EDTA **0.01N** y HCl 0.1 ó **0.01N** se emplearon como valorantes; La determinación del punto final se realizó potenciométricamente en el caso de los iones Cl^- y OH- y fotométricamente en el del **Ca²⁺**.

Los Valoradores Automáticos tienen la posibilidad de practicar automáticamente valoraciones individuales y combinadas, de acuerdo con **los** principios fundamentales de control de valoración. Pueden también ser usados para determinación **volúmetrica** de agua por Karl-Fischer. Aunque las secuencias de las

operaciones se controlan por un microprocesador, éstas están almacenadas y disponibles en un programa registrado para efectuar las valoraciones.

Una particularidad muy notable del valorador es su capacidad de auto estudio: de este modo, el aparato está capacitado para determinaciones independientes de una valoración óptima principal y sus **parámetros** relativos.

Cada valoración principal tiene un método patrón a su disposición. Los parámetros de éste pueden ser optimizados y adaptados a cada diálogo, con el **fin** de conseguir un punto final **más** neto.

* Medidas de pH y Conductividad

Las medidas de pH se han efectuado con un **pHmetro** de la casa **CRISON**, modelo 501, y un electrodo combinado **de vidrio** y calomelanos, de rango de pH comprendido entre 0 y 14.

Para **las** medidas de Conductividad se ha empleado un conductímetro CRISON-525, y una célula **conductimétrica** de electrodos de Pt.

Difracción de Rayos X (DRX)

Los **análisis** por DRX se efectuaron con un **difractómetro** de la casa Philips modelo PW-1710 con monocromador de grafito y radiación de **Cu Ka**. La identificación se realizó con ayuda de un Software Analítico Philips APD-1700.

Los difractogramas de las sustancias cristalinas en polvo, constituyen un método excelente de identificación de las mismas. En los diagramas experimentales se aprecian una serie de picos localizados a determinados valores del ángulo de incidencia, 2θ , de la **radiación**.

A partir de este dato y de la longitud de onda $K\alpha_1$ del cobre, λ , se llega al valor del espaciado reticular d , por aplicación de la ley de Bragg:

$$d = \frac{2 \text{ Sen } \Theta}{n \lambda}$$

Las intensidades de las líneas se expresan en la forma I/I_1 . Para calcular este cociente se mide la altura de todas las líneas, considerando como 100 la más intensa. La altura de las demás líneas se toman con relación a la $I_1 = 100$. Los resultados experimentales se comparan con los correspondientes diagramas patrón ASTM "American Society for the Testing on Minerals" (Filadelfia).

* **Análisis** Térmico (TG) (ATD)

Para el **Análisis** Térmico de la **fase sólida** se empleó un equipo simultáneo Netzsch modelo 409/3/410/D. Se **utilizó** un peso de muestra de **= 40mg**; velocidad de calentamiento **10°C.min⁻¹**, atmósfera dinámica de aire **y/o** nitrógeno inerte. El tipo de crisol empleado **fué** de alúmina.

En el estudio del estado sólido interesa poder seguir la variación de determinados parámetros físicos en función de la temperatura. En **termogravimetría** (TG), el parámetro que se mide, es la variación de masa de la muestra, sometida a una velocidad constante de calentamiento o enfriamiento.

En un **análisis** termogravimétrico se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal, desde la temperatura ambiente hasta valores tan **altos** como **1200°C**. Una gráfica de las variaciones de masa en función de la temperatura (un termograma) proporciona información, tanto cuantitativa como cualitativa.

El equipo necesario para realizar un **análisis termogravimétrico** incluye:

1/ una balanza analítica sensible: 2/ un horno: 3/ un mecanismo para controlar y programar la temperatura del horno y 4/ un registrador que proporcione una gráfica de la variación de masa de la muestra en función de la temperatura.

A menudo se necesita un equipo auxiliar para proporcionar una atmósfera inerte alrededor de la muestra.

El **Análisis** Térmico Diferencial (ATD), es una técnica de medida para detectar el cambio térmico, que se produce en la muestra cuando en la misma aparece un cambio físico o químico.

Este cambio térmico se mide en forma de la diferencia de temperatura existente entre la muestra a analizar y el material de referencia. Las **técnicas** que aquí se tratan tienen las siguientes peculiaridades:

- 1) La medida diferencial, esto es, la muestra se analiza respecto a otra de referencia, térmicamente. “inerte” y perfectamente conocida, situando ambas **simultáneamente** en el mismo ambiente y condiciones,
- 2) el régimen **dinámico**, bien de calentamiento o enfriamiento, durante el que,
- 3) se analiza en continuo una señal de temperatura diferencial, proporcional a los efectos **térmicos** diferenciales, dada la rapidez y la alta precisión con que se puede medir la temperatura.

* **Microscopía** Electrónica de Barrido (**MEB**)

Las **microfotografías** se han obtenido con un microscopio de la casa **ISI**, modelo **ISI SUPER III A** con **análisis** semicuantitativo de elementos por EDX: KEVEX 7000-77. Las muestras se metalizaron con oro mediante sputtering.

La Microscopía **Electrónica** de Barrido y **Microanálisis** por Espectroscopia

de Energías Dispersivas de Rayos X están basadas en el siguiente fenómeno: Cuando se hace incidir un haz de electrones sobre una muestra, éste, como consecuencia de la activación sufrida, emite diferentes radiaciones electromagnéticas, **tales** como rayos X, electrones secundarios, retrodifundidos, Auger, etc. Estas señales, recogidas por distintos detectores, permiten obtener una amplia información sobre la muestra objeto de estudio.

Cuando los electrones secundarios son recogidos y transformados en imágenes se tiene la **Microscopía** Electrónica de Barrido (MEB). Esta técnica puede ser utilizada para realizar un análisis microestructural de los materiales pétreos **u** otros materiales artificiales de construcción, entre otros.

Si las señales recogidas son rayos X, se tiene el **microanálisis** por **espectroscopía** de energías dispersivas. Esta radiación X es característica de cada elemento, y su intensidad es **proporcional** a su concentración a una determinada profundidad. Mediante esta técnica se puede realizar un **análisis** elemental de los componentes del material, lo que permite obtener una identificación de las fases presentes.

La característica esencial del microscopio electrónico, en comparación con el microscopio óptico, es su mucho mayor grado de amplificación y resolución.

El microscopio electrónico puede aplicarse en cualquier campo de la Investigación Científica, en donde sean de importancia las características de **tamaño**, forma y estructura de partículas sencillas y el estado de agregación, en el intervalo coloidal **0.5 μ m a 0.01 μ m**.

*** Porosimetría por Intrusión de Mercurio (PIM)**

La porosidad de las muestras se ha medido **mediante** un porosímetro de intrusión de mercurio de la casa Micromeritics, modelo 9320, que opera hasta **un**

máximo de 30.000 Psi (**207MPa**), cubriendo un rango de diámetro de poro desde **360** a **0.006 μ m**. La velocidad de intrusión de mercurio **fué** de 10 segundos para cada condición de equilibrio. La cantidad de muestra introducida en el portamuestras, como un solo bloque, **fué** \approx **2gr**.

El principio físico, en el que se basa la porosimetría de intrusión de mercurio, radica en que los líquidos, que forman ángulos de contacto con superficies sólidas de mas de **90°** (es decir, los que no mojan), no pueden entrar en los pequeños poros a menos que la presión de inyección exceda la presión capilar. Cuanto mayor sea la fuerza aplica&, más pequeños serán los poros que puedan ser penetrados por el líquido.

En el ensayo porosimétrico, pues, se inyecta mercurio a presión y se registra el volumen de mercurio penetrado en cada nivel de presión, lo cual es equivalente a medir la cantidad de espacios abiertos **para** cada nivel de tamaño de dichos espacios porosos.

En cualquier caso, admitiendo que la forma de los poros y la naturaleza de sus superficies sea relativamente semejante, para una muestra dada, la relación **presión/radio** de poro puede presentar cierto desplazamiento en valor absoluto, pero la distribución de tamaños es correcta desde el punto de vista relativo.

Hay que tener en cuenta, no obstante, que lo que se determina realmente es el tamaño de la parte más estrecha de los espacios abiertos de los poros, o dicho de otra manera, el radio de los conductos o canales de acceso a los poros **más** ensanchados. Una posible limitación del método es que no todos los poros logren ser invadidos por el mercurio, dado que puedan estar escudados por otros poros (conductos) más pequeños en los que la **presión** no se ha sobrepasado.

Estas características causan una superficie de mercurio en contacto con un sólido dando el **área** de mínima superficie y los más largos radios de curvatura

posible, a una presión dada. Un incremento en la presión del mercurio cambia el balance entre la tensión superficial y el área superficial, haciendo que el radio de curvatura del mercurio en contacto con el sólido, llegue a ser más pequeño. Cuando el radio es igual al **tamaño** del poro donde entra, el mercurio llena el volumen dentro del poro.

* Espectroscopia Láser

La distribución del tamaño de partícula, en el caso de las CV, se ha efectuado con un espectrofotómetro **LASER CILAS Alcatel** modelo 715.

La dificultad de conocer la distribución del **tamaño** de las partículas **fué** el motivo por el que surgieron una gran variedad de métodos y técnicas instrumentales para su medida, siempre basados en hipótesis obtenidas de las características propias del material. Entre otros se pueden citar: Pipeta de **Andreasen**, permeabilidad al aire o método **Blaine**, **tamizador** neumático **Alpine**, Sedigraph, contador de partículas Coulter Counter, etc. En la actualidad, es la tecnología **láser** la que ha alcanzado su gran protagonismo, ya que es capaz de proporcionar resultados con gran rapidez y precisión, por lo que en el momento presente se sitúa como método alternativo a **los** ya existentes y anteriormente mencionados.

Aunque es una técnica nueva, sin embargo está basada en el sistema de producir figuras de difracción de **Fraunhofer** y en las intensidades de **distribución** de **Airy**, investigaciones desarrolladas en el siglo pasado.

Cuando se hace incidir un rayo láser monocromático a través de un flujo gaseoso o líquido no reactivo, portador de la muestra, se produce una difracción de la luz, que a **través** de un sistema óptico origina en el detector una figura, cuya energía de difracción sigue la ley de **Airy**. Esta imagen difractada consiste en una serie de anillos alternativos y concéntricos, oscuros y brillantes, alrededor de un **área** central brillante. La intensidad de los **anillos** es proporcional al número de **partículas**

detectadas por el rayo láser y su forma dependerá de los diferentes **tamaños** de partículas existentes.

Mediante una serie de aproximaciones y ecuaciones matemáticas se obtiene el cálculo de la distribución de tamaños de partícula a partir de las figuras de difracción **obtenidas** en el detector.

*** Equipo de Rotura a Flexotracción**

La rotura a flexotracción se realizó en una maquina automática, marca **Netzsch**, modelo **401-2**, de velocidad de carga constante y longitud entre apoyos de la probeta de 5 cm. (Fig. 2).

*** Determinación del Principio y Final de Fraguado**

(Aguja de: Vicat)

El principio y fin de fraguado se ha determinado con la aguja de Vicat, (Fig. 3), aparato constituido por una varilla delgada, cilíndrica, de metal pulimentado, terminada por una sección recta y lisa, de 1 milímetro cuadrado de superficie (1.13 milímetros de diámetro) y cargada de modo que el peso total sea de 300 gramos. La aguja debe penetrar perpendicularmente a las bases de la probeta, y se limpiará y secará perfectamente antes de ser utilizada.

El ensayo se hace con una muestra de pasta normal preparada con el molde troncocónico. El molde con la pasta en su interior y la placa de apoyo se sumergirá en agua a **21±2°C**, tan pronto como se haya enrasado la base superior de la probeta.

A intervalos de tiempo, cuya duración depende de la clase del producto que se ensaya, se saca del agua el molde que contiene la pasta y la placa, se coloca debajo de la aguja de Vicat anotando lo que ésta penetra en la pasta, cuando se la permite descender suavemente dentro de la masa. **Después**, se retira la aguja y se

sumerge inmediatamente la muestra en agua. También puede realizarse la operación, si se dispone de medios para ello, sin sacar la muestra del agua.

Podrá también sustituirse lo indicado, respecto a la inmersión de la probeta en agua, por su conservación en ambiente saturado de humedad.

Se dirá que ha empezado el fraguado cuando la penetración de la aguja en la probeta alcance los 35 milímetros, y que ha terminado cuando penetre en la masa 5 milímetros.

Los tiempos transcurridos hasta el principio y final de fraguado se contarán a partir del instante en que empieza el amasado de la pasta.

La temperatura de la sala donde se verifique la prueba, así como la de las herramientas y materiales, excepto el agua, debe estar comprendida entre 18 y **25°C**. La temperatura del agua de amasado y la de conservación debe ser de 21 **±2°C**. La humedad relativa del aire no ha de ser inferior **al 50%**.

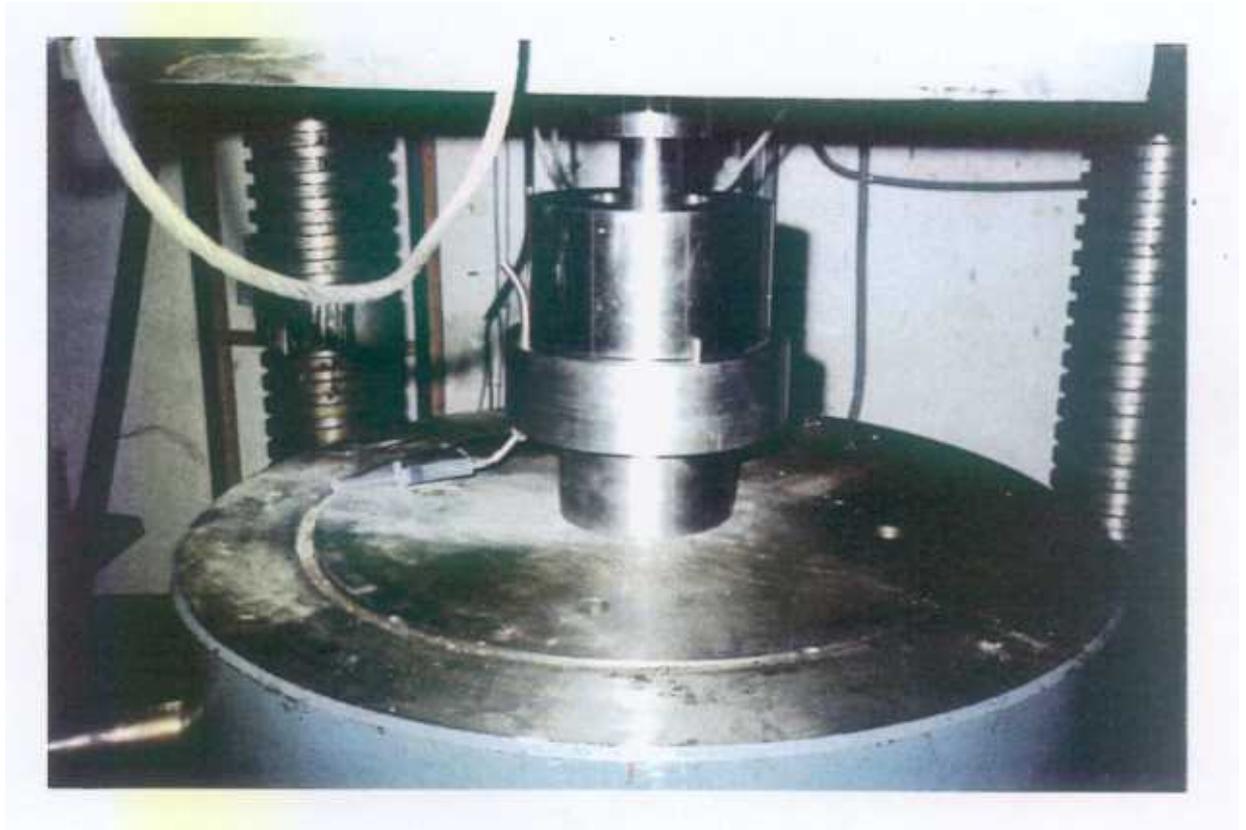


Fig.1. Equipo de Extracción de la FAP.

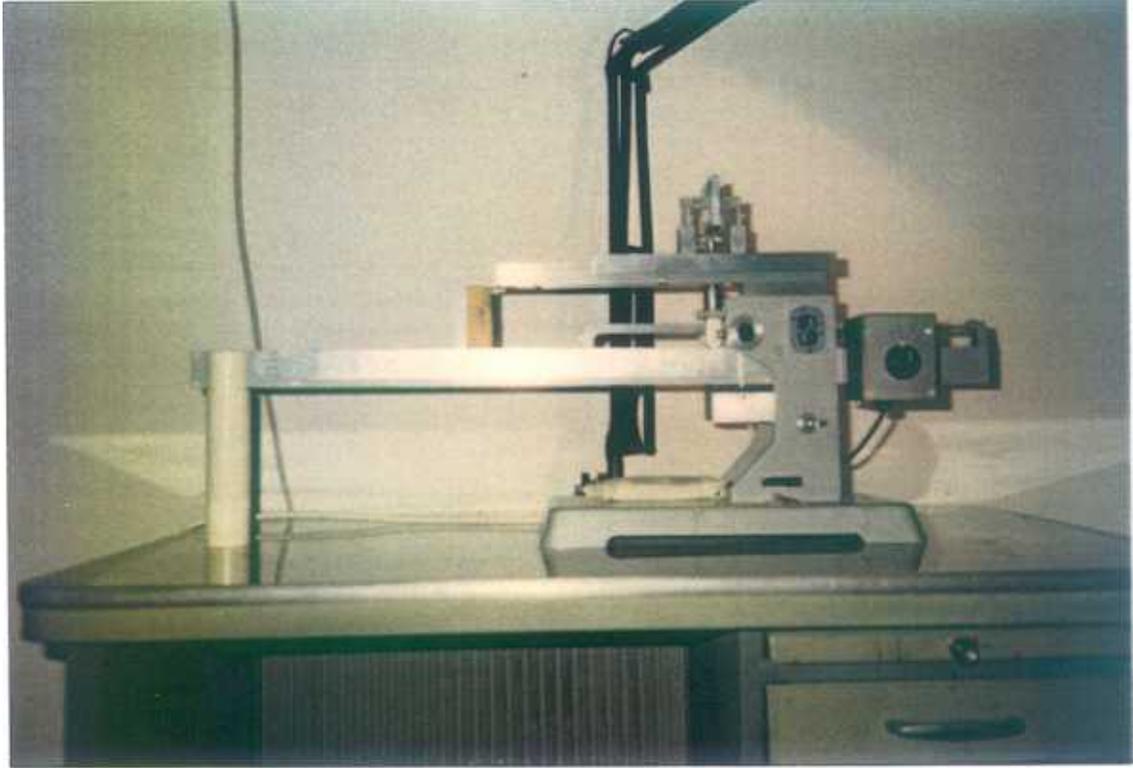


Fig.2. Equipo de rotura a flexotracción.



Fig.3. Aparato de determinación del principio y final del fraguado (Aguja de Vicat)

III RESULTADOS

III.1 Caracterización de los Materiales Utilizados.

* Composición Química

En la Tabla I se muestra la composición química de los materiales empleados. Los análisis se han realizado de acuerdo con la Normativa Española (UNE), que se recoge más adelante.

Hay que destacar la importancia del control de algunos parámetros, como por ejemplo, la pérdida al fuego (PF) o pérdida de masa de elementos volátiles, que se produce por calcinación del material a **1000°C**. En el caso de las cenizas y debido a la presencia de **Fe²⁺** y carbón (inquemados), esta pérdida engloba fenómenos de oxidación (ganancia) y combustión de inquemados (ganancia y pérdida).

La presencia de inquemados no es deseable, pues incrementan tanto la demanda de agua del material, como la porosidad; adsorben elementos no deseables, etc. Por estas razones, la Normativa Europea limita su contenido a un 10%. Como se puede ver en la Tabla I, los valores de PF, (5.9 y 5.8 para la CV-A y CV-B respectivamente) **están** por debajo del 10%.

Según esta composición química y dado el bajo contenido en CaO total, (4.9% para la CV-A y 5.8% para la CV-B) estos materiales se encuadrarían en el tipo F de la clasificación ASTM.

Destacamos también los diferentes contenidos en **Al₂O₃**, (29.2% y 17.3 % para la CV-A y CV-B respectivamente) y que pueden jugar un importante papel desde el punto de vista de sus reacciones con los medios **iónicos** escogidos. Sin embargo, el cemento es de bajo contenido en **Al₂O₃** (3.05%). Como se **especificó** en el **apartado** de materiales, la elección de un cemento Portland de bajo contenido en aluminatos,

se debió al **interés** de estudiar el papel que juega la parte **alumínica** de las cenizas, en las posibles reacciones con los medios elegidos y por lo tanto en la durabilidad de estos materiales.

* Composición Mineralógica

La composición cualitativa mineralógica se ha estudiado por DRX (**Fig. 4**). A partir de estos resultados han sido detectadas las siguientes fases cristalinas, en el caso de las CV. (**Fig. 4(b)** y (c)):

Mullita	Al₆Si₂O₁₃	A₃S₂	(JCPDS n°: 15-776)
C d	CaO	C	(JCPDS n°: 4-777)
α-Cuarzo	SiO₂	S	(JCPDS n°: 5-490)
Magnetita	Fe₃O₄	Ff	(JCPDS n°:25-1376)

Hay que destacar que, en el caso de la CV-B, los picos de difracción de rayos X de estos componentes son menos intensos, lo que indica un grado de cristalinidad menor, y por lo tanto, es de prever un aumento de potencial reactivo de este material y concretamente de reactividad **puzolánica**.

Este tipo de composición mineralógica se encuadra en la clase F de la especificación ASTM, donde se incluyen las CV procedentes de la combustión de carbones tipo antracita **y/o** bituminosos.

En el caso del cemento (Fig. 4(a)), las fases cristalinas encontradas son las habituales del cemento Portland:

Alita:	Ca₃SiO₅	C₃S	(JCPDS n°: 1 1-593)
Belita:	Ca₂SiO₄	P - W	(JCPDS n°: 33-302)
	Ca₃Al₂O₅	C₃A	(JCPDS n°: 32-150)
Brownmillerita:	Ca₂(Al,Fe)₂O₅	C₄AF	(JCPDS n°: 30-226)

La composición semicuantitativa de cada una de estas fases se ha calculado por aplicación de la fórmula de Bogue:

$$\begin{array}{ll} \text{C}_3\text{S} = 71.6\% & \text{C}_3\text{A} = 1.1\% \\ \text{C}_2\text{S} = 2.7\% & \text{C}_4\text{AF} = 12.5\% \end{array}$$

* Caracterización Físico-Mecánica

Los resultados físico-mecánicos obtenidos para el cemento **están** recogidos en la Tabla II y los correspondientes a las cenizas en la Tabla III.

Los valores de resistencia mecánica a flexotracción resultan de un promedio de tres probetas y los de compresión de un promedio de seis, para cada edad de (3, 7 y 28 días).

Las resistencias **mecánicas** a flexotracción y compresión **están** dentro de lo exigido por la norma correspondiente, ($> 70\text{Kp/cm}^2$ a flexotracción y $> 450\text{ Kp/cm}^2$ a compresión) a los 28 días.

Similar información se puede dar respecto al resto de los ensayos también incluidos en la Tabla II: **finura**, para la que se exige que el porcentaje de retenido en el tamiz de 4900 mallas. sea $< 15\%$.

La estabilidad de volumen se ha realizado mediante el método de Le Chatelier, donde se permite un **máximo** de **expansión** de 10 mm.

Los datos de principio y final de fraguado se han obtenido con la aguja de Vicat, siguiendo la norma UNE 80.102. El contenido en carbón de las CV es el parámetro que puede alterar el principio y final de fraguado, retrasándolo considerablemente. Como se puede ver, los valores **están dentro** de lo especificado:

> 60 min y < 12 h para el inicio y fin de fraguado respectivamente.

La demanda de agua necesaria para obtener una consistencia normal varía considerablemente en función del contenido en carbón (inquemados). La absorción de agua es baja cuando el contenido en carbón es = 1%. Por el contrario, ésta será cuantitativamente mayor para contenidos en carbón = 10%. Por lo tanto, las prestaciones mecánicas del material endurecido serán mayores cuanto menor sea el contenido en carbón de las CV. Según la normativa **CEN** se considera un valor máximo de demanda de agua de 105% para las CV de la clase F y C. Como se puede ver en la Tabla III, los valores obtenidos son: 98.2 para la CV-A y 91.0 para la CV-B. Por lo tanto son valores inferiores al 100% como máximo permitido.

La expansión de los materiales se ha medido de acuerdo con la norma UNE 80.113. Los principales compuestos de las CV, que pueden ser susceptibles de originar expansión durante la hidratación son: CaO y MgO libres. Como se puede ver en la Tabla III, los valores obtenidos están por debajo de los límites tolerables que marca la citada norma.

El **índice** de actividad resistente es, **quizás**, el factor **más** problemático. Si se considera el valor a 28 días (**< 75 %**), se ve que lo cumple la CV-B y es ligeramente inferior para la CV-A (entre un 10 y 15% por debajo del límite). A los 90 días ocurre lo mismo. **Lo** cumple fielmente la CV-B y para la CV-A es inferior.

* **Morfología**

La morfología de las partículas de los materiales empleados ha sido estudiada por **Microscopía** Electrónica de Barrido (MEB).

Las microfotografías correspondientes se recogen en las Figs. 5-7. En el caso de ambas cenizas (Figs. 5 y **6**), la morfología de las **partículas** es **esférica**, presentando una superficie lisa.

En algunos casos se detectan esferas huecas (cenosferas) (Fig. 5(a)), rellenas de pequeñas **esferitas (plenosferas)**. Se aprecian diferentes **tamaños** que están comprendidos entre **4-16 μm** de diámetro para la CV-A, y más pequeños en el caso de la CV-B (Fig. 6). donde la mayoría de las esferas son de **2 μm** de **diámetro**, y algunas comprendidas entre **7 y 38 μm** .

Este tipo de morfología esférica es típica de **las cenizas volantes** y su formación tiene lugar a elevadas temperaturas en el magma fundido, mencionado en el apartado de Materiales (I.1).

En el caso del cemento, (Fig. 7), no se aprecian **partículas** bien definidas, debido a la finura que se alcanza durante la molturación del clínker. Según los microanálisis elementales, la **alita** sería la partícula central: con una **composición** en **SiO₂: 24%** y **CaO: 76%**. El resto, de menor tamaño, presenta una mezcla compleja de elementos: Fe, Al, Ca y Si.

* **Tamaño y Diibución de Partículas**

Dada la importancia del tamaño de **partículas** y su distribución, en el caso de las CV, se ha realizado un estudio por dos métodos diferentes: mediante tamices de tamaños graduales comprendidos entre 45 y **90 μm** , según la norma UNE-83-450, y por Espectrometría Láser. En la Fig. 8 se recogen las curvas de distribución obtenidas. Como se puede ver, en la Tabla III, la CV-B es la que presenta los tamaños más pequeños de partícula, estando la mayoría comprendidos entre 2.0 y **6.0 μm** , en buen acuerdo con los datos obtenidos por MEB. En el caso de la CV-A, la mayoría de las partículas están comprendidas entre 18.4 y **30.0 μm** .

A partir de los datos de caracterización obtenidos en el **caso** de los dos tipos de CV: CV-A y CV-B, se puede adelantar que la CV-B será la de mayor reactividad potencial, debido **al menor tamaño** de sus **partículas**.

* Reactividad **Puzolánica**

Los resultados obtenidos a partir del ensayo de Fratini aparecen en la Fig. 9. Como se puede ver, a los 7 días, con un 15 % de CV, la CV-A no tiene actividad, pues la concentración en Ca^{2+} , expresada como **CaO**, se sitúa por encima de la curva: sin embargo, la **concentración** en Ca^{*} , en el caso de la CV-B, se sitúa por debajo, lo que indicaría actividad, según el ensayo. Si el porcentaje de CV es de un 35 %, los dos tipos de CV presentan actividad **puzolánica**.

Sin embargo, según los valores del **índice** de actividad **puzolánica** (Tabla III), la CV-A no cumpliría los requisitos, mientras que los valores para CV-B estarían claramente por encima de los especificados en la correspondiente normativa.

A continuación se recoge la **normativa** seguida en estos ensayos.

- **Cemento (UNE-80)**

* Análisis Químico Completo	215-88
* Pérdida al Fuego (P.F.)	221-85
* Residuo Insoluble (R.I.)	222-85
* Contenido en SO₃	223-85
* Contenido en Cloruros	240-86
* Determinación de Resistencias Mecánicas	101
* Tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen	102
* Ensayos físicos. Determinación de la finura de molido por tamizado húmedo	108

* Determinación de la expansión en autoclave	113
--	-----

• **Cenizas Volantes (UNE-83)**

* Pérdida por Calcinación	433
* Contenido en SO₃	432
* Contenido en humedad	431
* Determinación de la finura	450
* Índice de actividad resistente con cemento Portland	451
* Demanda de agua relativa	452
* Determinación del principio y fin de fraguado	454
* Determinación de la estabilidad de volumen por el Método de Le Chatelier	453

Tabla I Composición Química de los Materiales de Partida.

%	Cem.I/45	CV-A	CV-B
P.F	1.5	5.9	5.8
R.I.	1.4	0.2	0.2
SO ₃	3.9	-	-
SiO ₂	19.8	47.2	46.9
Al ₂ O ₃	3.0	29.2	17.3
Fe ₂ O ₃	4.1	* 7.4	*18.1
CaO tot.	63.7	4.9	5.8
MgO	1.6	1.8	1.6
Cl ⁻	0.02	0.002	-
Na ₂ O	0.13	0.75	0.5
K ₂ O	0.45	2.8	2.3
CaO libre	-	0.49	0.4
Humedad	0.09	0.14	0.2

P.F.= Perdida al Fuego

R.I.= Residuo Insoluble

*Fe Total= Fe²⁺+Fe³⁺

Tabla II. Características físico-mecánicas del cemento.

Ensayos Físicos					
Resistencia Mecánica (Kp/cm ²)	Tiempo (días)	3 d	7 d	28 d	
	Flexotracción	42	54	84	
	Compresión	278	437	591	
Estabilidad Volumen (mm)					0.5
Fraguado	Principio				1h25min
	Final				2h30min
Finura % retenido	900 mallas				0.01
	4900 mallas				0.5
Peso ₃ Espec. g/cm ³					3.15

Tabla III. Características físico-mecánicas de las cenizas.

Tipo de ensayo		CV-A	CV-B
Finura & Retención	45µm Máx. 40 %	18.4	2.0
	90µm Máx. 15%	30.0	6.0
Indice de Actividad Resisten. (%)	28 días > 75	66.3	84.2
	90 días > 90%	73.9	96.4
Fraguado	Principio	3h 0min	3h35min
	Final	4h40min	5h 5min
Estabilidad Volumen(mm) Máx. 10 mm		0.3	0.0
Demanda AGUA(%) Máx. 100%		98.2	91.0
Agua pasta cons normal (cc)		140	138
Peso específico g/cm ³		1.97	2.40

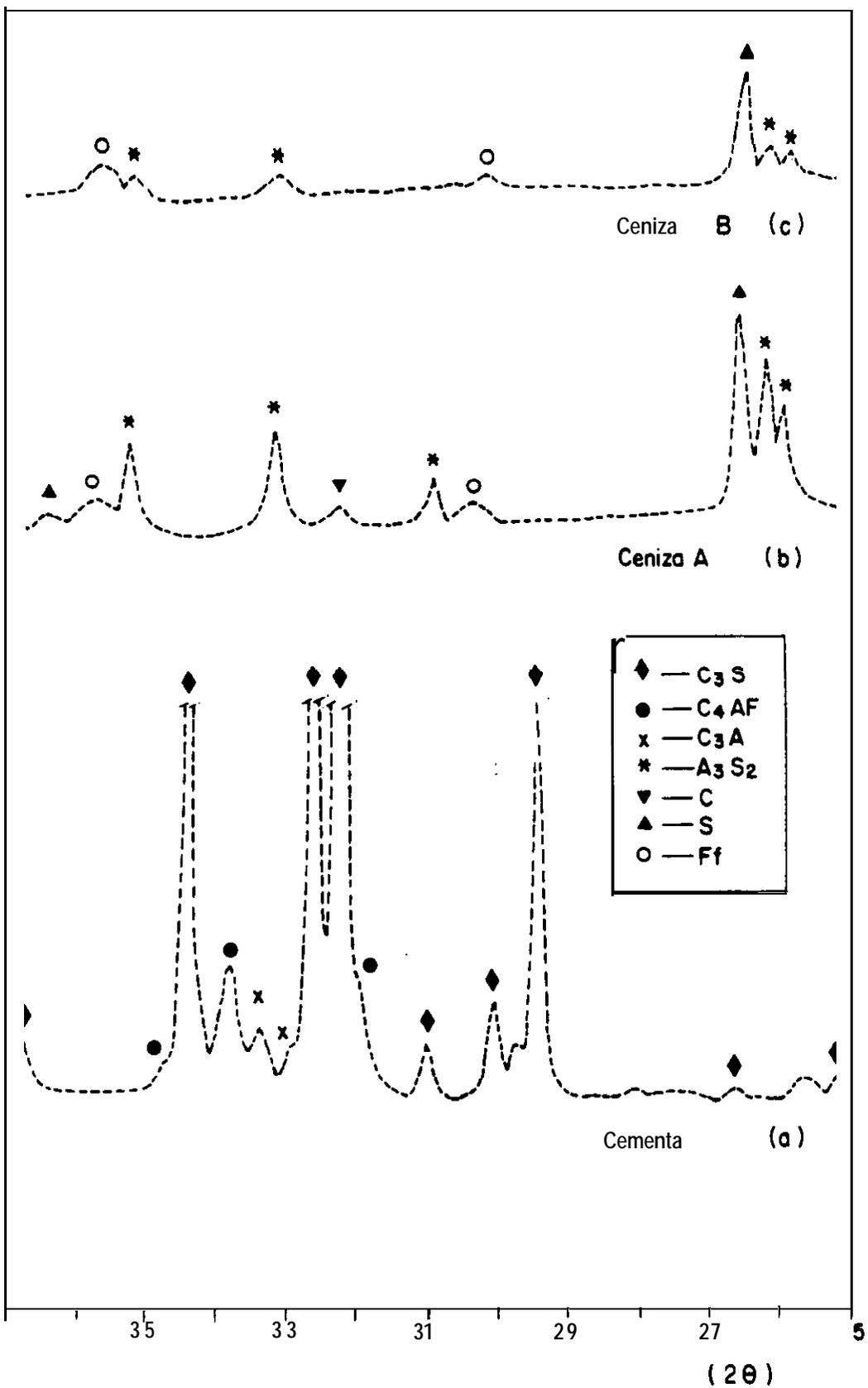
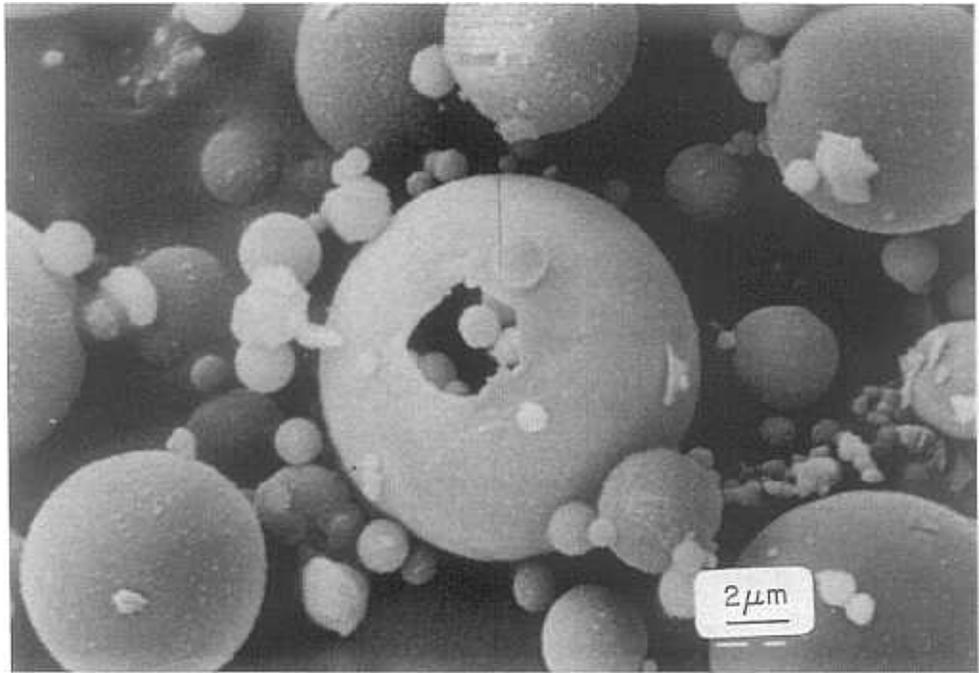
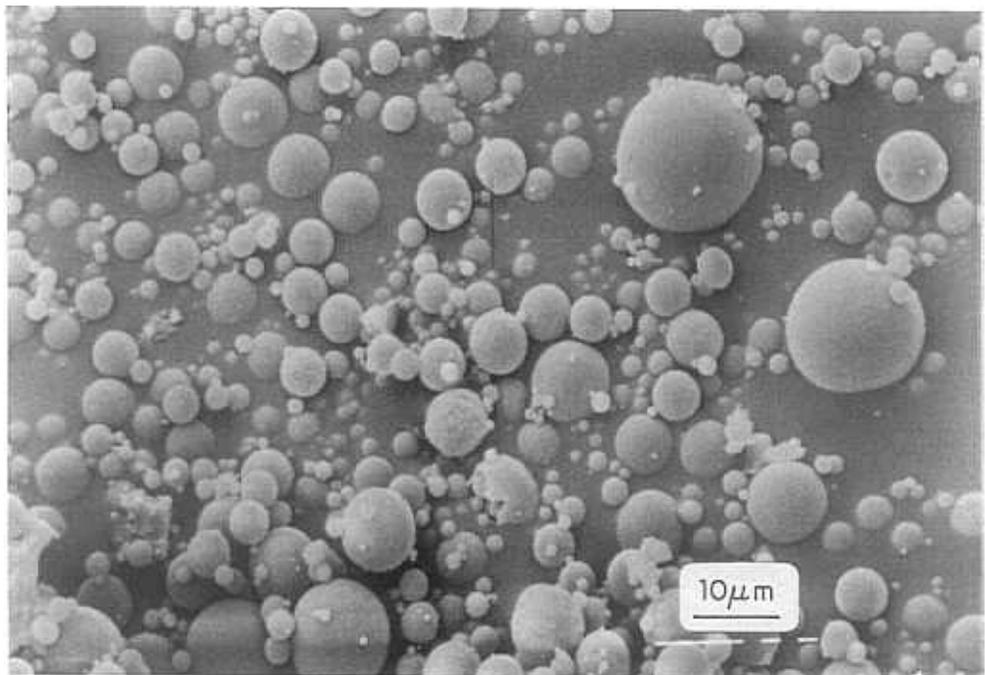


Fig. 4. Difractogramas de RX de los Materiales de Partida.

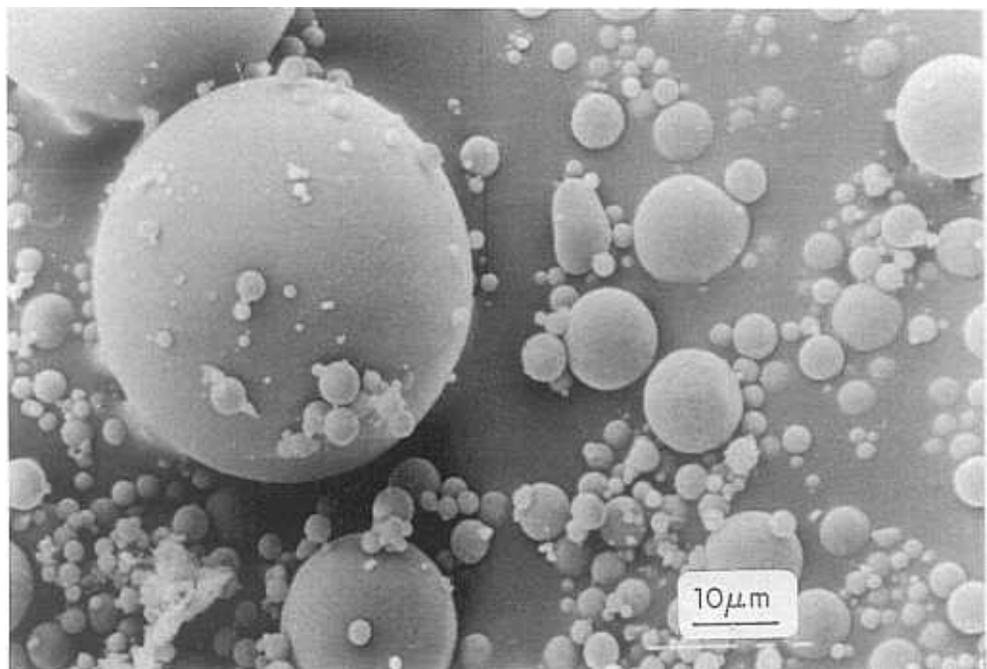
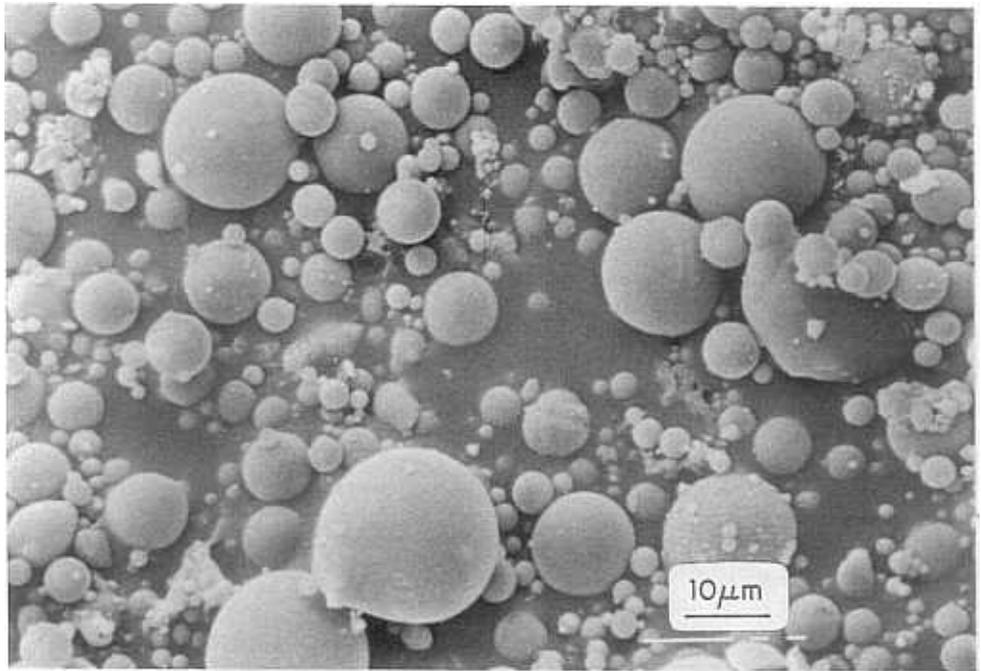


(a) Aspecto de las partículas esféricas de la CV-A. En el centro se aprecia una gran ceniza rota y hueca que contiene en su interior varias cenizas más pequeñas (plenosferas) de $1.4\mu\text{m}$ de diámetro.



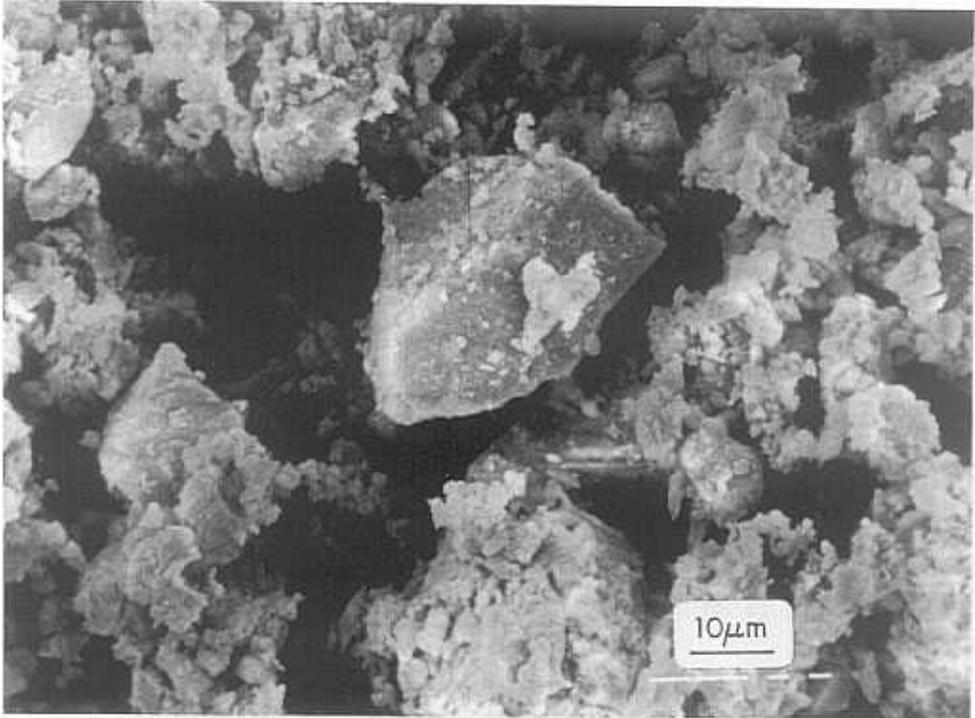
(b) Diferentes tamaños de CV-A.

Fig. 5. Microfotografía de la CV-A anhidra.



(b) Gran partícula de $42.7\mu\text{m}$ de diámetro.

Fig.6. Microfotografía de la CV-B anhidra.



- (a) En el centro, gran partícula de alita (C_3S).

Fig.7. Microfotografía del cemento anhidro.

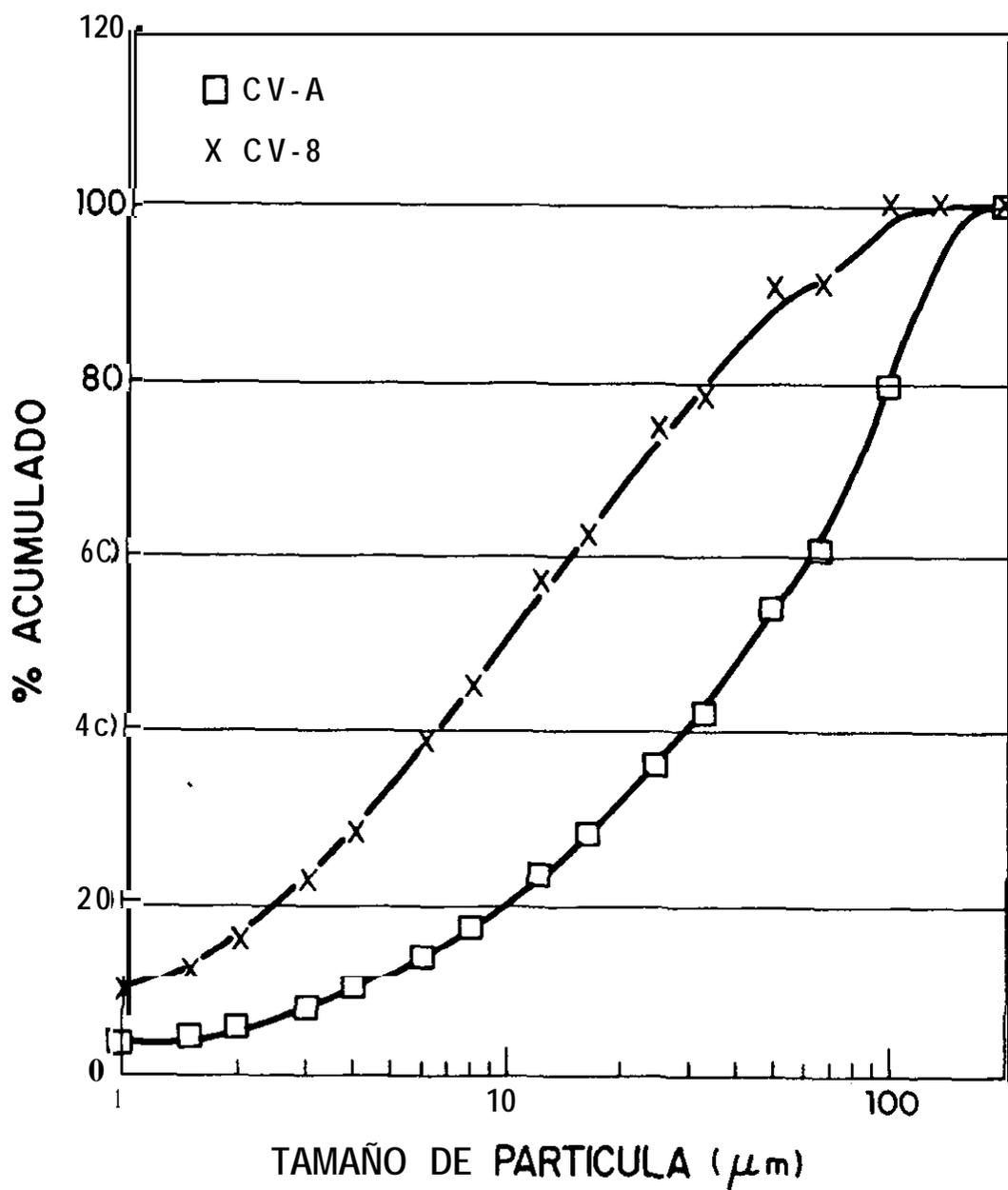


Fig. 8. Curva de Distribución de Tamaño de Partículas de las Cenizas.

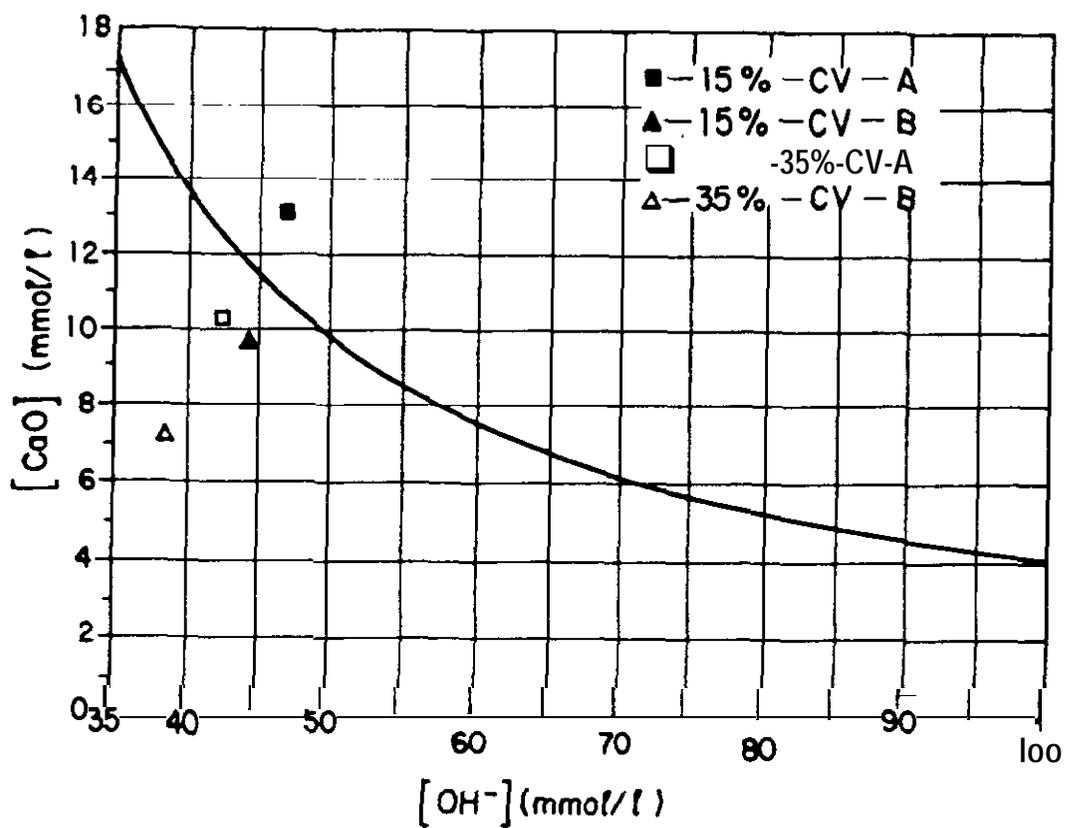


Fig. 9. Datos de Puzolanidad de las CV a los 7 días, según el ensayo de Fratini.

LU.2 Influencia de las Cenizas Volantes en las Reacciones de Hidratación del Cemento: Cambios **Microestructurales**

En general, las propiedades de los materiales son una consecuencia de su microestructura, por lo que resulta imprescindible la caracterización de ésta para el conocimiento de dichas propiedades, así como de sus alteraciones a lo largo del período de vida útil del material.

En el caso de la pasta de cemento hidratado (PCH), nos encontramos ante un material composite o compuesto y poroso, de una gran variabilidad espacial o heterogeneidad y dinámico en **función** del medio ambiente donde se sitúe, por lo que el estudio de la caracterización de su **microestructura** y la relación con sus propiedades es muy difícil, cuando no imposible, de establecer. Sin embargo, introduciendo abstracciones, que simplifiquen el problema, es posible describir las propiedades de estos sistemas cementicios en términos microestructurales.

En estos términos, la PCH es un sistema extremadamente complejo de diferentes fases sólidas, poros y fase acuosa, todo ello distribuido **al** azar, y cambiante, en función del grado de **hidratación**, relación agua-cemento, temperatura, etc. Así pues, los resultados de la presente investigación se **irán** agrupando de acuerdo con los principales componentes **microestructurales**:

- Fase Sólida.
- Porosidad y distribución de **tamaño** de poros.
- Propiedad **mecánica**.
- Fase Acuosa de los Poros (FAP)

La evolución de cada componente con el tiempo se estudia a partir de 1 día de las reacciones de **hidratación** correspondientes.

Las reacciones de hidratación de los cementos hidráulicos, como el cemento Portland, implican unos procesos químicos de disolución-precipitación muy complejos en los que, primeramente, se disuelven los componentes mas solubles del cemento, que pasan al agua en forma **iónica** y, posteriormente, precipitan nuevos compuestos hidratados, que son resistentes al agua y cementantes.

De estos procesos químicos se derivan dos importantes fenómenos físicos: el Fraguado y el Endurecimiento de la pasta resultante, cuya microestructura va a ser responsable del desarrollo de las propiedades tecnológicas del material.

Por lo tanto la nueva microestructura que se genera, va a depender directamente de las reacciones de hidratación.

Los productos reaccionantes, en el caso del cemento Portland, son variados tanto en cantidad, como en actividad hidráulica, siendo necesario el conocimiento del comportamiento frente **al** agua de cada uno, así como los productos hidratados que se generan.

Tres son las fases sólidas hidratadas de la PCH:

- Silicato **cálcico** hidratado (gel **CSH**)
- Hidróxido **cálcico** o Portlandita (CH)
- **Sulfoaluminatos cálcicos** (**AF_i** y **AF_m**)

La hidratación de la **alita** y la **belita** produce una familia de silicatos **cálcicos** hidratados, de estructura similar, denominados “gel CSH”, que son los responsables del endurecimiento y resistencia, así como de la estabilidad dimensional de la **pasta** de cemento hidratado (PCH). La hidratación en términos globales transcurre **según** las siguientes reacciones:



Estos silicatos hidratados, que constituyen de SO-60% del volumen del total de la PCH, son poco cristalinos y de pequeño tamaño de partícula, adsorbiendo cantidades considerables de otros iones como sulfatos, álcalis, alúmina, etc.. Su composición es variable según **el** grado de hidratación, temperatura y relación **agua/cemento**. Por todo esto se les denomina “gel CSH o gel de tobermorita”. mineral éste que presenta una estructura similar. Por su estructura laminar, posee gran cantidad de poros estructurales (interlaminares) (28%) o poros de gel. Así mismo, contiene agua entre las láminas, denominada agua de gel.

Para una completa hidratación, la estequiometría de este compuesto se asemeja a $C_3S_2H_4$ que es la que se suele emplear en **cálculos** estequiométricos. Este compuesto tiene una alta **área** de superficie, debido a su **pequeño** tamaño de partícula y por lo tanto de aquí se derivan sus propiedades adhesivas o cementicias. Existen varios modelos estructurales del gel, propuestos por diferentes autores: Powers (1958), Feldman-Sereda (1968) (1970), **Münich** por Wittman (1976), Taylor y Roig (1980), con el **fin** de explicar las propiedades que exhiben.

El hidróxido cálcico o portlandita es el otro producto hidratado, que se forma en las reacciones de hidratación de los silicatos, constituyendo un **20-25%** del volumen de la PCH. Es cristalino (sistema hexagonal), de **composición** definida y tamaño de partícula grande. Por lo tanto, no tiene propiedades **enlazantes** ni aporta resistencia al material, pero sin embargo, constituye la reserva alcalina del hormigón, jugando un papel importantísimo en la protección de las armaduras metálicas frente a la corrosión.

La hidratación de la **alita** genera un 61% de gel cementante y un 39% en peso de portlandita, mientras que la hidratación de la **belita** genera un 82% de gel y un 18% de portlandita, por lo que la resistencia mecánica será **bastante más alta**, a edades largas, en el caso de cementos con alto contenido en **belita**.

Por otra parte, la durabilidad de la pasta de cemento hidratada en medios

ácidos o sulfatados, se reduce considerablemente debido a la presencia de portlandita. y los cementos con alta proporción de **belita** serán más durables al ataque ácido o por sulfatos. Por eso existen algunas especificaciones, que delimitan el contenido en **alita** de los cementos Portland. También se recomienda la adición de puzolanas para eliminar el exceso de portlandita.

La hidratación del **C₃A** es prácticamente inmediata, desprendiéndose una gran cantidad de calor y precipitando los aluminatos hidratados con la pérdida de consistencia y solidificación de la pasta (no deseable en **términos** de trabajabilidad y puesta en obra del material).

Con el fin de evitar este rápido fraguado, se añade yeso al **clínker** de cemento (5-6%), como regulador de fraguado. De esta manera se altera la reacción de hidratación, que transcurre de la siguiente manera:



La **etringita (AF)** es el primer hidrato que precipita debido a la **alta** relación de iones **sulfato/aluminato** presentes en la fase acuosa durante la primera hora de hidratación, depositándose sobre las partículas de **C₃A** anhidras e impidiendo su disolución.

Cuando el contenido de sulfatos baja, como consecuencia de la precipitación de la etringita, ésta se vuelve inestable transformándose en el monosulfoaluminato. Al romperse la capa protectora que recubría las partículas anhidras del **C₃A**, éstas pueden disolverse otra vez, precipitando a **continuación más** monosulfo. El tiempo que transcurre en la conversión de la etringita en monosulfoaluminato, depende de la cantidad de ion sulfato disponible. Cuanto más yeso este presente, más **etringita** se formara y permanecerá estable, largos períodos de tiempo. Sin embargo, si **los** iones sulfato disminuyen, en pocos minutos puede verificarse la hidratación.

Los sulfoaluminatos cálcicos hidratados (AF, y **AF_m**) constituyen un 1520% del volumen de la PCH y juegan un papel menos interesante en la relación estructura-propiedad, pero sin embargo tienen interés desde el punto de vista de la durabilidad del material en medios sulfatados (como es en el caso de España, donde tenemos grandes extensiones de terrenos yesíferos).

III.2.1. Caracterización Estructural de la Fase Sólida.

A. Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas a diferentes tiempos de hidratación se recogen en las Figs. 10, 11 y 12, correspondientes al 0% la primera y 35% de las CV-A y CV-B respectivamente, las otras dos. En ellas se representan los datos a 1, 7 y 90 días, ya que no se aprecian cambios cualitativos entre 7 y 90 días. Así mismo, **sólo** se **recogen** los datos relativos al 35% de adición, por mostrar perfiles muy semejantes a los del 15%.

Como se puede apreciar, la intensidad de los picos de los componentes anhidros del cemento: **alita (C₃S)**, **C₃A** y **brownmillerita (C₄AF)**, disminuyen progresivamente con el tiempo. De todas estas fases anhidras, se destaca la **alita (C₃S)** como la de más **rápida** hidratación. Como resultado de esta hidratación se va generando **portlandita (CH)** (ficha JCPDS n° 4-733), que es detectada a 1 día; la buena cristalinidad de esta fase hidratada es evidente. Con el tiempo la intensidad de sus picos va aumentando progresivamente.

La hidratación del **C₃A** y **C₄AF** y posterior reacción con los iones **SO₄⁼** procedentes del yeso, va generando un **sulfoaluminato**, denominado **etringita (AF)** (ficha JCPDS n° 31-251), cuyos picos se muestran poco intensos y anchos, lo que indica una pobre cristalinidad.

La sustitución de parte del cemento por las adiciones de CV produce un efecto diluyente inerte, lo que se refleja en una menor intensidad de los picos, tanto de las fases anhidras, como las hidratadas del cemento (Figs. 11 y 12). Sin embargo, de la observación de las intensidades de los picos de la **alita** a los 7 días (Figs. 11(c) y 12(c)), se podría deducir que la ceniza acelera la hidratación de la fase **alítica** (C_3S).

Respecto a los componentes cristalinos de las cenizas, no se aprecian cambios cualitativos a lo largo de la hidratación.

A los 90 días, (**difract. (d)** en las Figs. 10, 11 y 12), se observa la presencia de calcita ($CaCO_3$) (ficha JCPDS n° 5-586), tanto más acusada en las muestras que contienen un 35% de CV. La presencia de calcita implica una carbonatación, principalmente, de la **cal** libre de los materiales de partida.

El denominado “gel CSH”, principal producto de hidratación de la fase **alítica** y **belítica**, no se detecta por esta técnica, dado su pequeño **tamaño** de partícula.

La evolución de la intensidad (**n° de cuentas**) del pico de la **alita** correspondiente al espaciado **interplanar** 2.76 Å, a lo largo del tiempo de hidratación de la CV-A y CV-B en las tres proporciones: 0% , 15 % y 35 % se representa en la Fig. 13. Así mismo, en dicha Figura, se representa con un carácter semicuantitativo el grado de avance (α) de la reacción de hidratación de la **alita**. Este grado de avance (α) se ha calculado dividiendo la intensidad del pico 100 de la **alita** por su correspondiente en el material anhidro, de esta manera se corrige el efecto diluyente. y se pone de manifiesto el efecto de las cenizas en la cinética de hidratación del cemento. La precisión de los datos se da con un 10%.

Como se puede ver, a 1 día, se obtiene un 60% de hidratación **al** 0% de adición, y a 90 días se **alcanzan** valores del 88 % . La presencia de CV produce un mayor grado de hidratación, especialmente en el caso de la CV-B hasta **períodos** de

tiempo de 21 días, a partir de los cuales, los valores tienden a igualarse a los correspondientes **al** 0%.

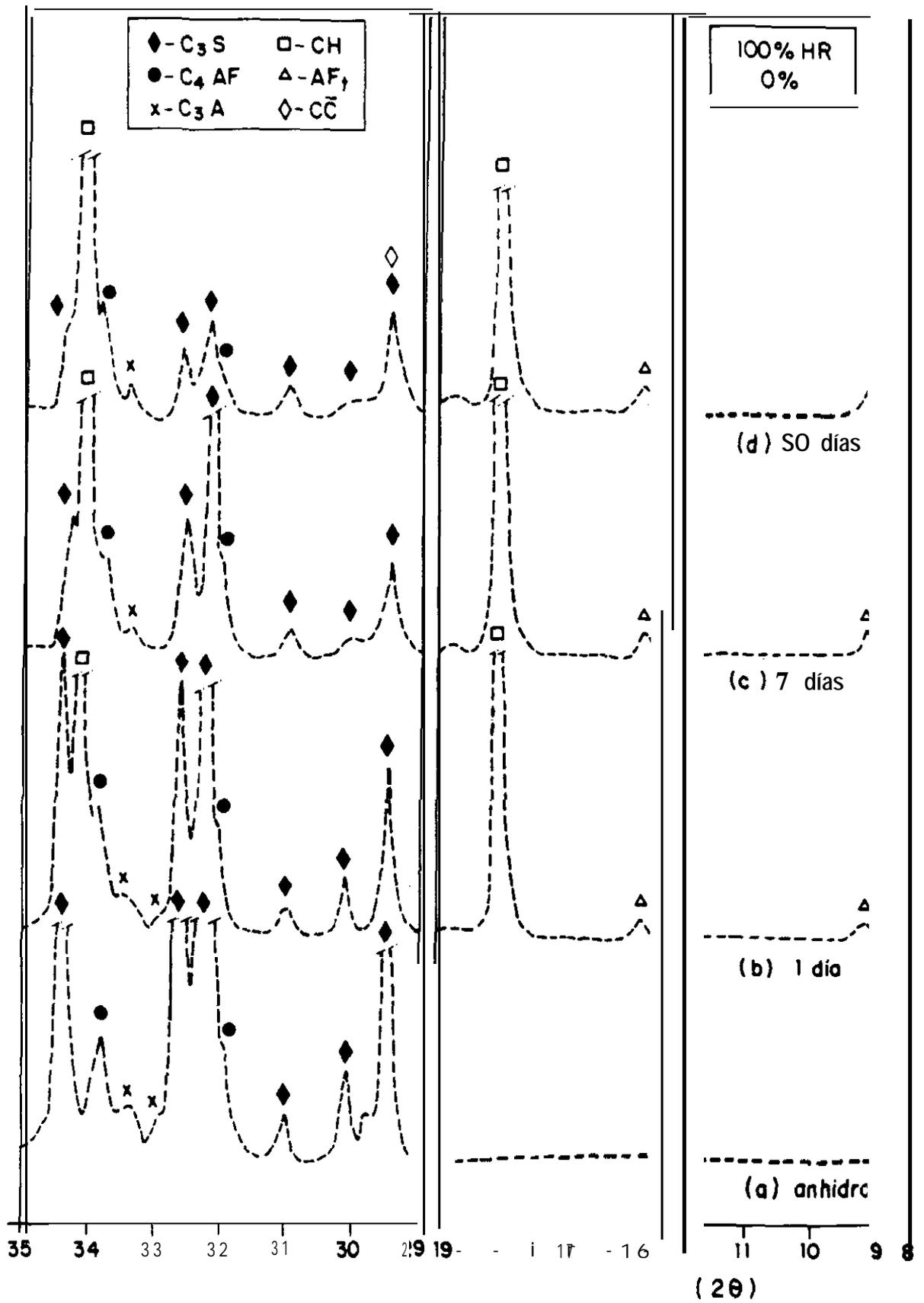


Fig. 10. Evolución de los Difractogramas del Cemento con el Tiempo de Hidratación.

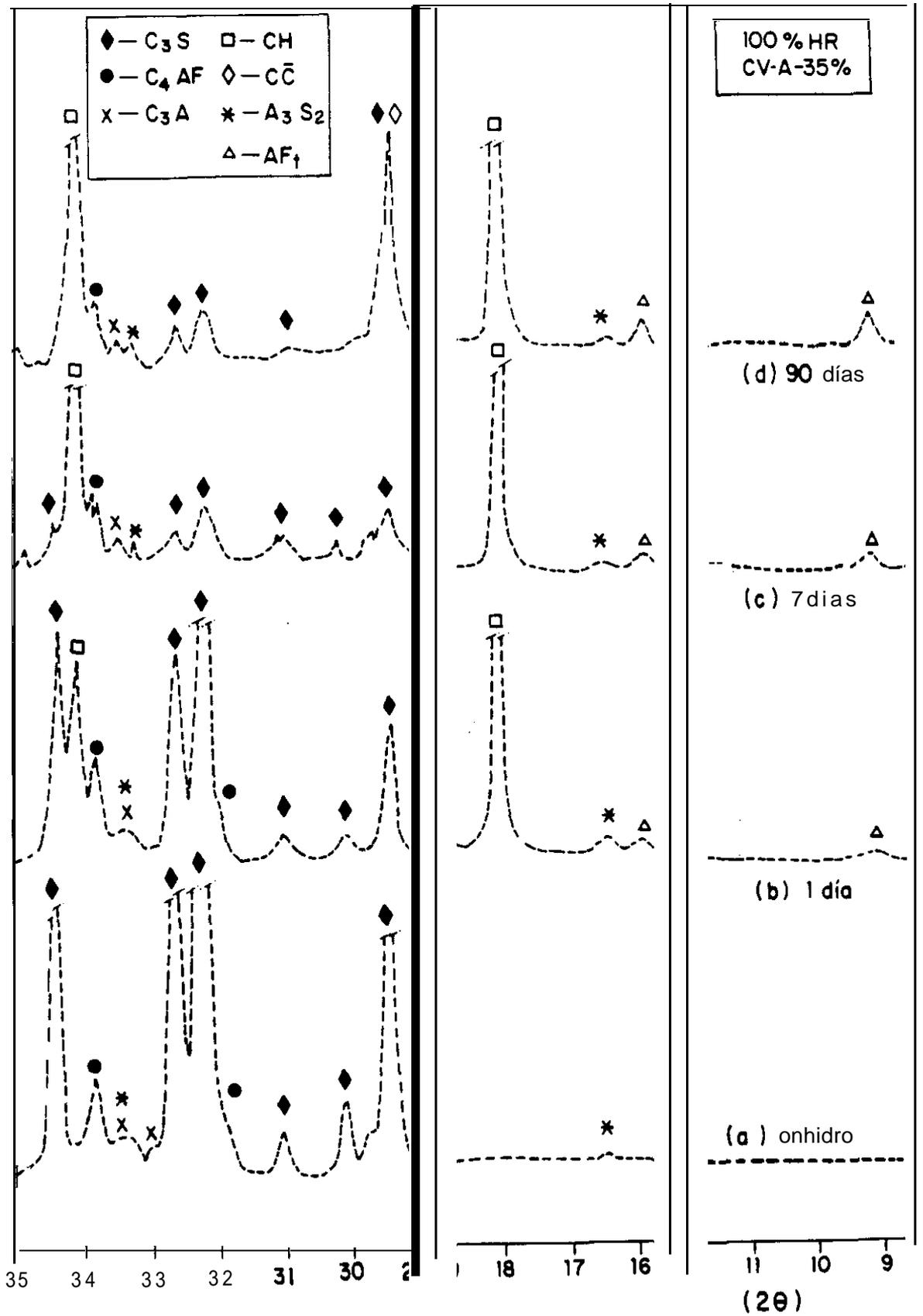


Fig. 11. Evolución de los Difractogramas del Cemento con el tiempo de Hidratación.

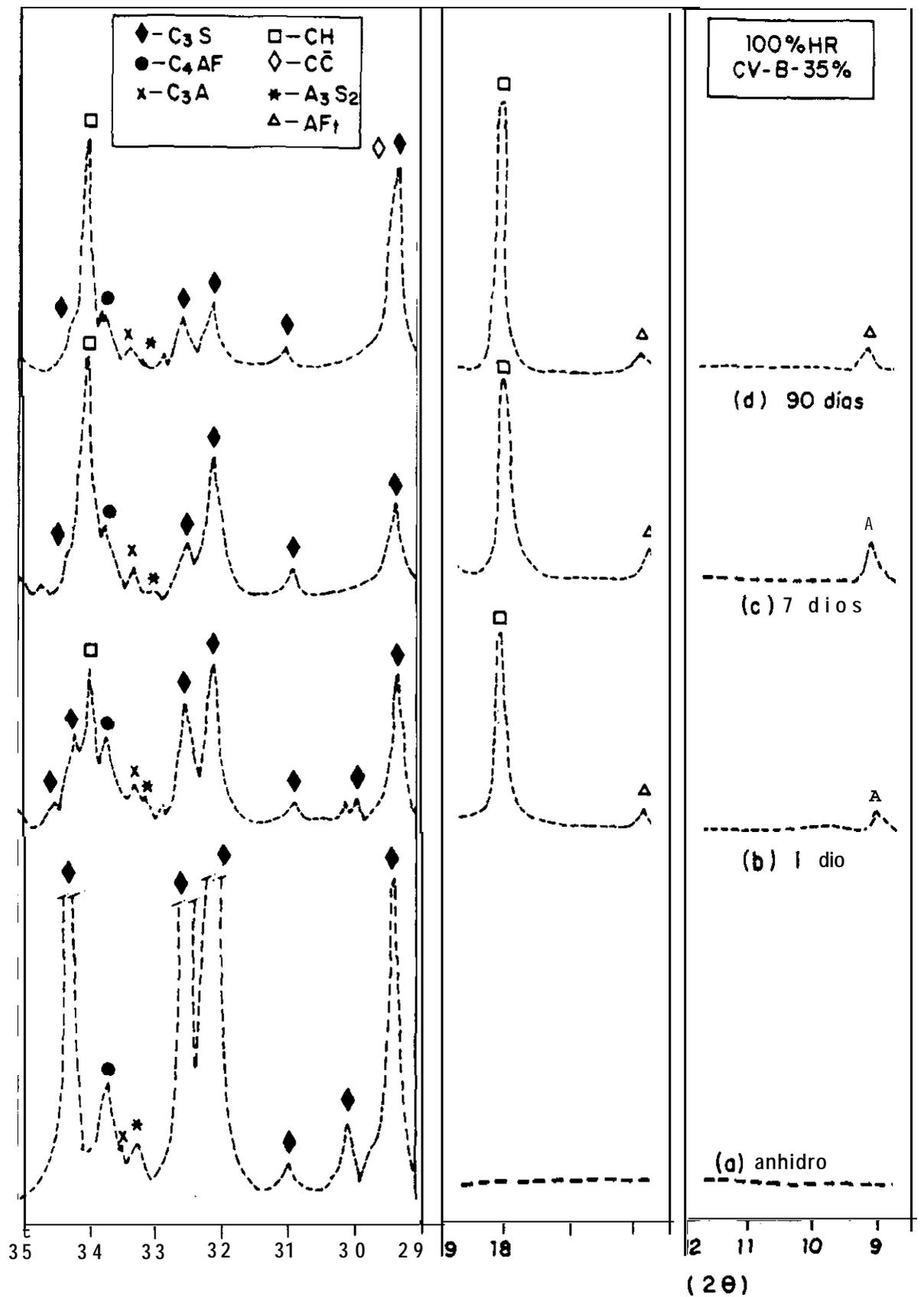
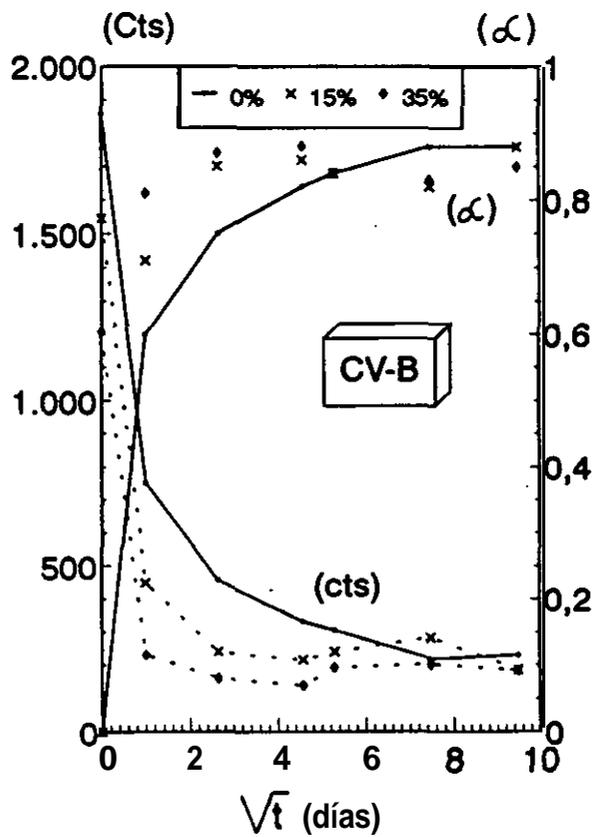
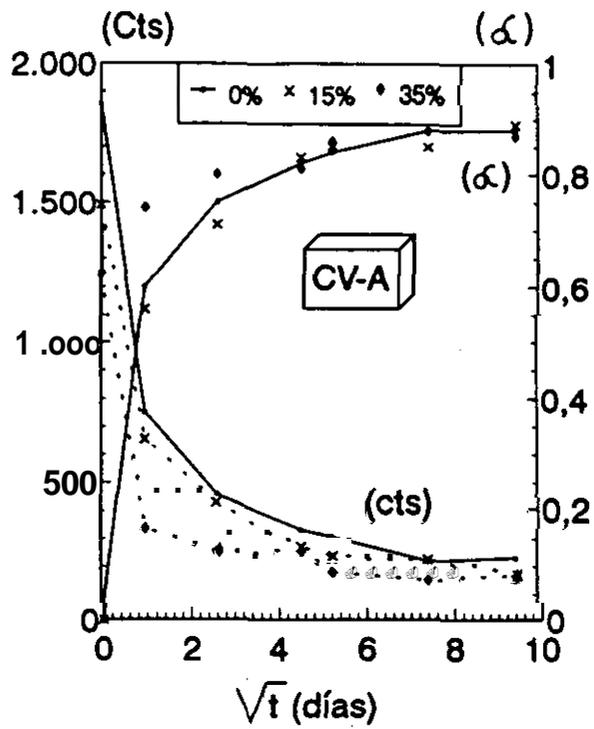


Fig. 12. Evolución de los Difractogramas del Cemento con el Tiempo de Hidratación.

Fig. 13. Intensidad del Pico 2.76 Å⁰ y Grado de Reacción de la Alita Versus Tiempo.



B. Análisis Térmico (**TG** y ATD)

Los datos obtenidos mediante el análisis termo **gravimétrico** (TG), han permitido cuantificar algunos parámetros considerados de interés. Estos parámetros son:

- Portlandita: Ca(OH)_2
- Agua de Gel
- Agua Combinada
- Agua libre

La descomposición de la **portlandita** produce una pérdida de peso, por **volatilización** de moléculas de agua, que tiene lugar entre **410-420°C** y **630°C**.

Agua de gel, se denomina **al** agua que se produce de la descomposición del gel CSH y tiene lugar mayoritariamente entre **125-150°C** y **420-440°C**.

El agua combinada es la pérdida total de agua que se produce durante el calentamiento hasta **1000°C** y que forma parte de todas las fases hidratadas.

El agua libre es la diferencia entre el agua del amasado y el agua combinada.

El CO₂ proviene de la descomposición de la calcita que tiene lugar entre **650-800°C**.

En la Fig. 14 se representan los perfiles de TG estandarizados de cada uno de los componentes individuales hidratados, calculados según Taylor y col. (1985).

Como se puede ver, existe un **pequeño** solapamiento entre la pérdida del agua del gel CSH y la descomposición de la portlandita y calcita.

En el presente estudio se ha hecho abstracción de este solapamiento, por la imposibilidad de separar los fenómenos. Así pues, se ha evaluado como agua de gel, la pérdida entre 50°C y $420-440^{\circ}\text{C}$. La correspondiente a la portlandita entre $420-440^{\circ}\text{C}$ y 510°C y el CO_2 entre 650 y 800°C .

Antes de efectuar los **análisis**, las muestras fueron secadas a t^{a} ambiente en desecadores con gel de sílice hasta obtener un peso constante. Los primeros análisis térmicos se realizaron en una atmósfera dinámica de aire, pero como se puede observar en la Fig. 15, se produce una ganancia de peso entre ($480-620^{\circ}\text{C}$) tanto más acusada en presencia de la CV y que interfiere la evaluación de los fenómenos. Esta ganancia de peso, se debe a la oxidación del Fe^{2+} y a la combustión de los inquemados presentes en las cenizas.

Así pues se sustituyó la corriente dinámica de aire por nitrógeno inerte. Como se puede ver en la Fig. 16, en estas: condiciones se obtienen curvas TG perfectamente **evaluables**. Los perfiles de todas las curvas TG son similares, por lo que sólo se representa, a modo de ejemplo, las correspondientes a la muestra con 35% de CV-A hidratada durante 7 días. (Figs. 15 y 16)

Todos los datos se expresan como porcentajes respecto a las muestras calcinadas a 1000°C .

La evolución del contenido en portlandita con el tiempo de hidratación de las muestras, con 0% y 15% y 35% de CV-A y CV-B se representa en la Fig. 17. Este contenido va aumentando con el tiempo, como consecuencia de la reacción de hidratación de la **alita** y **belita** del cemento. En presencia de las **cenizas** los **perfiles** son similares, pero con un contenido en portlandita bastante inferior al correspondiente al 0%. Los datos, en general, a partir de **7 días** muestran niveles inferiores **al** efecto diluyente inerte de la sustitución del cemento por adiciones de 15 % y 35 % de CV. Estas diferencias en portlandita son tanto **más** acusadas para un 35% de CV-B.

Como ya se ha indicado, la actividad puzolánica es una reacción de las cenizas, que consume portlandita, hecho que queda reflejado y cuantificado por esta técnica.

El punto correspondiente a 7 días de la CV-A-15 %, se sale de la tendencia general. Una posible explicación podría ser que la ceniza acelera la reacción de hidratación, lo que parecía deducirse de los datos de DRX (Fig. 13).

La reacción de hidratación produce **portlandita** y gel CSH, por otra parte, la reacción **puzolánica**, consume portlandita y genera gel C-S-H. Se trata de dos fenómenos opuestos y paralelos que se interfieren, por lo que la separación de ambos es muy difícil de establecer.

Los **perfiles** que muestran los contenidos en agua de gel, (Fig. 18), son lógicamente similares a los de portlandita ya que los dos son productos resultantes de la hidratación del cemento. Sin embargo, a partir de los 21 días, sus niveles superan claramente, a los del efecto diluyente inerte de la CV, lo que pone de manifiesto su actividad **puzolánica**:

El punto antes citado, que no seguía la tendencia general, repite su comportamiento con este parámetro.

El gel C-S-H es el responsable del desarrollo de resistencia mecánica del material, por su capacidad de crear muchos enlaces por unidad de superficie.

Como veremos **más** adelante, los perfiles del contenido en agua de gel (Fig. 18) son muy semejantes a los correspondientes de resistencias **mecánicas** (Fig. 30), existiendo una correlación de tipo exponencial directa entre ambos (Fig. 67).

El agua libre, o agua que no reacciona, ocupa espacios huecos (poros) entre

partículas y forma la fase acuosa de los poros (**FAP**).

Como se observa en la Fig. 19, va disminuyendo a medida que la reacción de hidratación avanza. El contenido en agua libre es superior en el caso de la CV-A-35 %.

Estos datos están relacionados con la porosidad de las muestras y con las resistencias mecánicas. Posteriormente se verá que, a diferencia del agua de gel, existe una correlación exponencial inversa entre el contenido de agua libre y la resistencia mecánica de las muestras (Fig. 66).

Fig. 14. TG Standard de una muestra de pasta de cemento Hidratado. (Según Taylor (1985)).

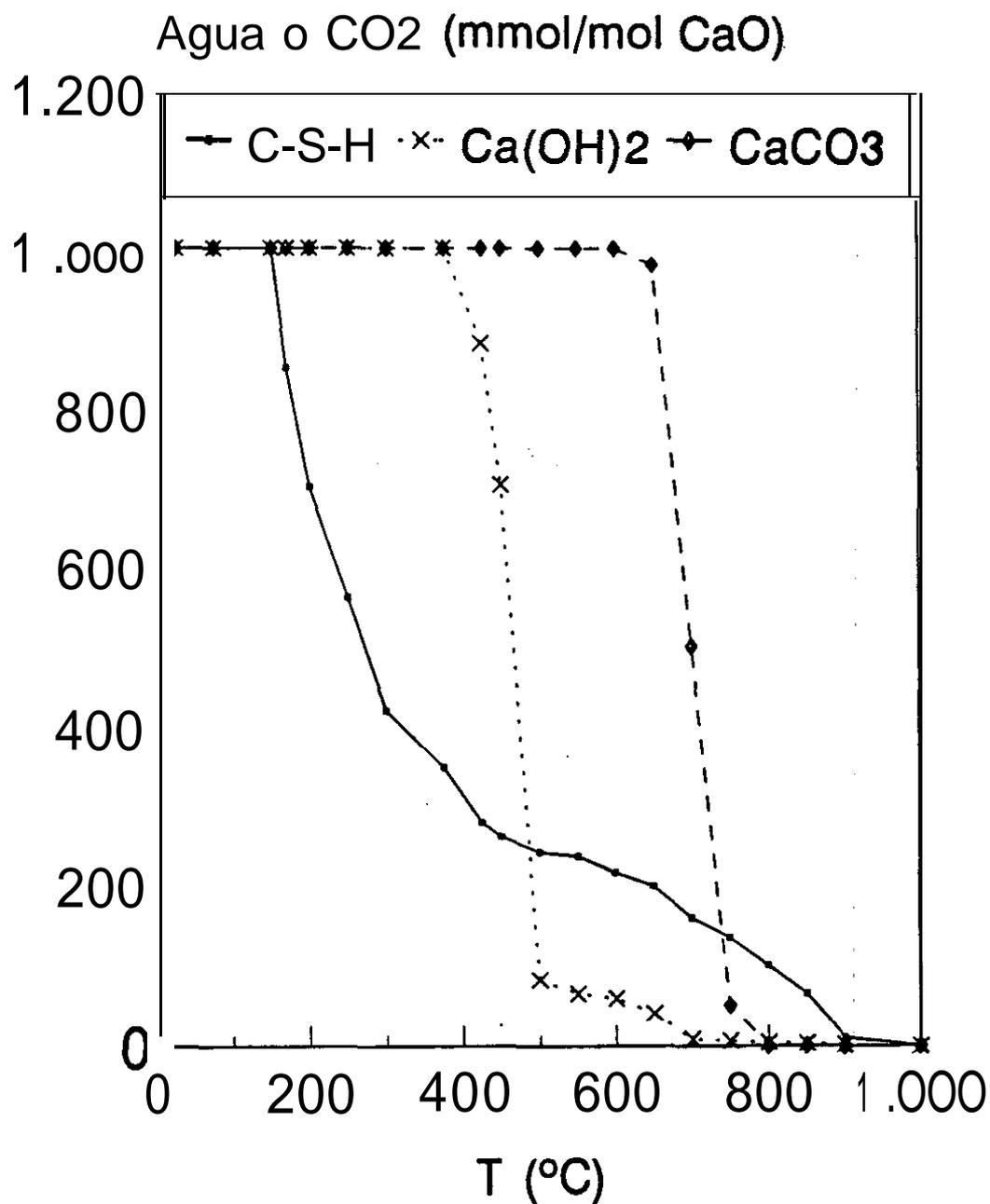
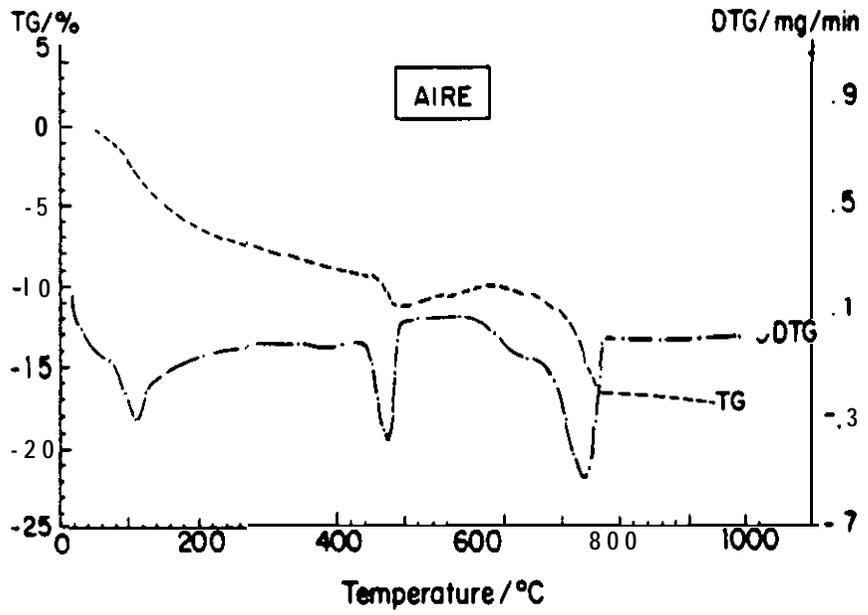
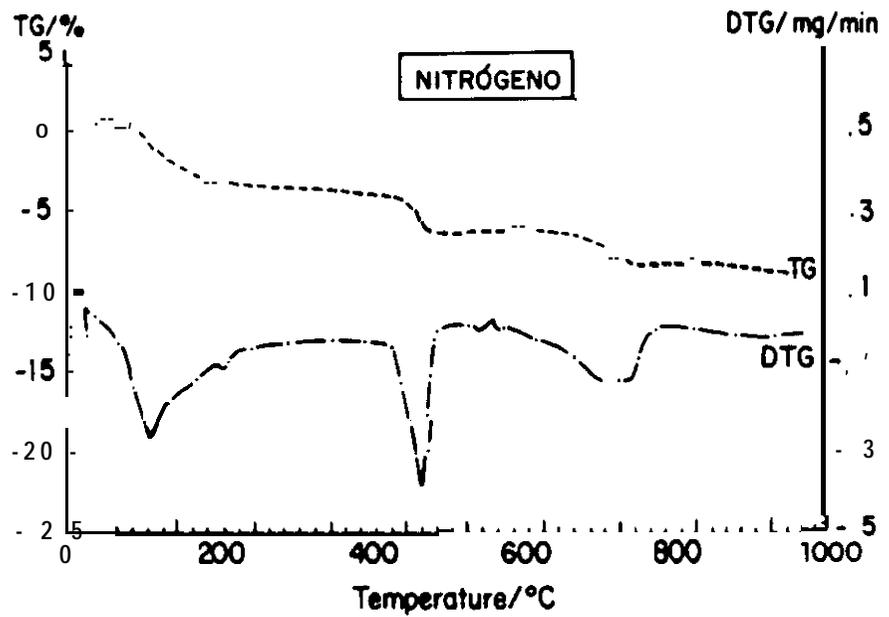


Figura 15



Fiia 16



Cm-vas TG y DTG de **una** muestra hidratada durante 7 **días**. CV-A-35%.

Fig. 17. Portlandita versus Tiempo.

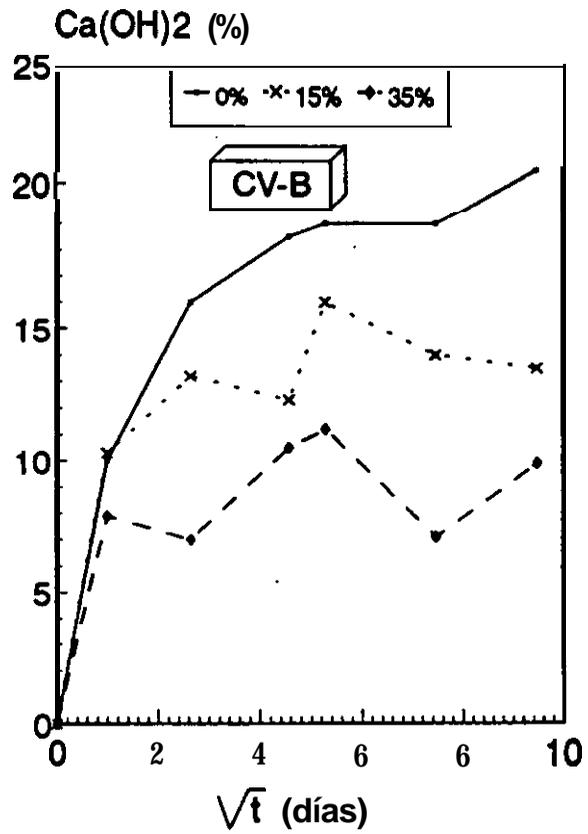
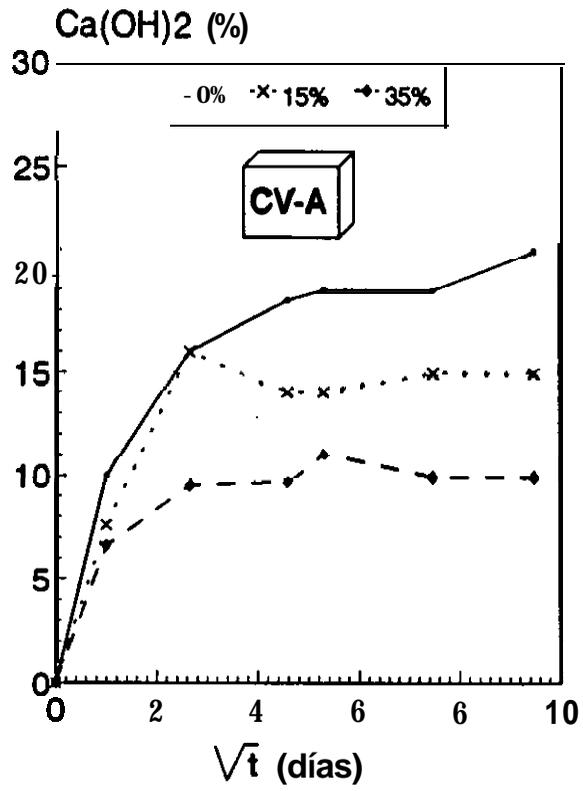


Fig. 18. Agua de Gel versus Tiempo.

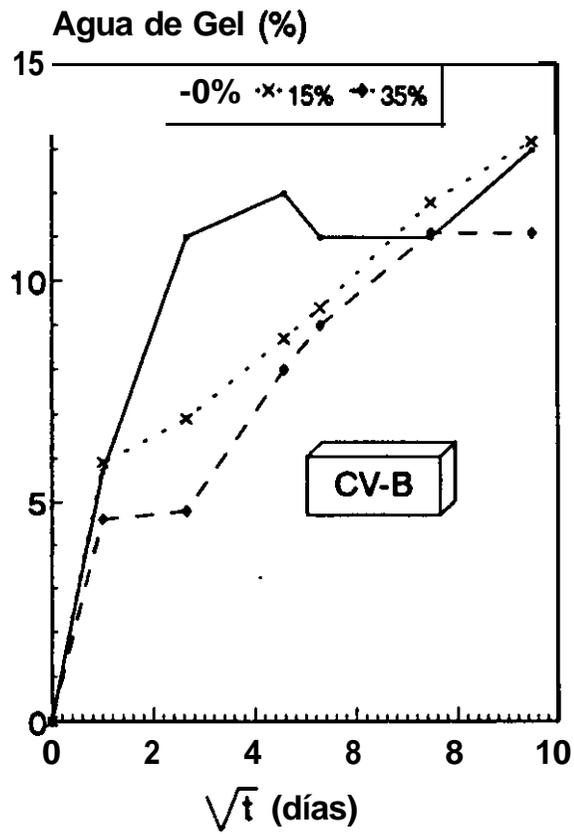
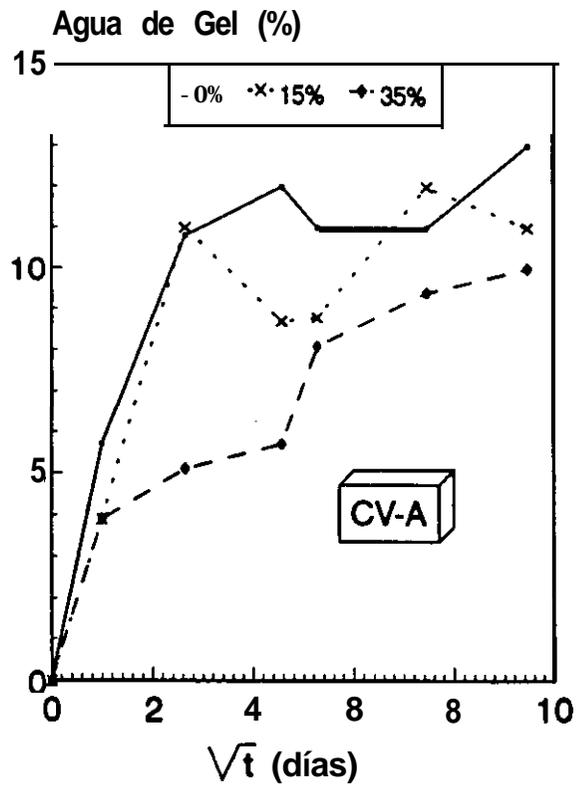
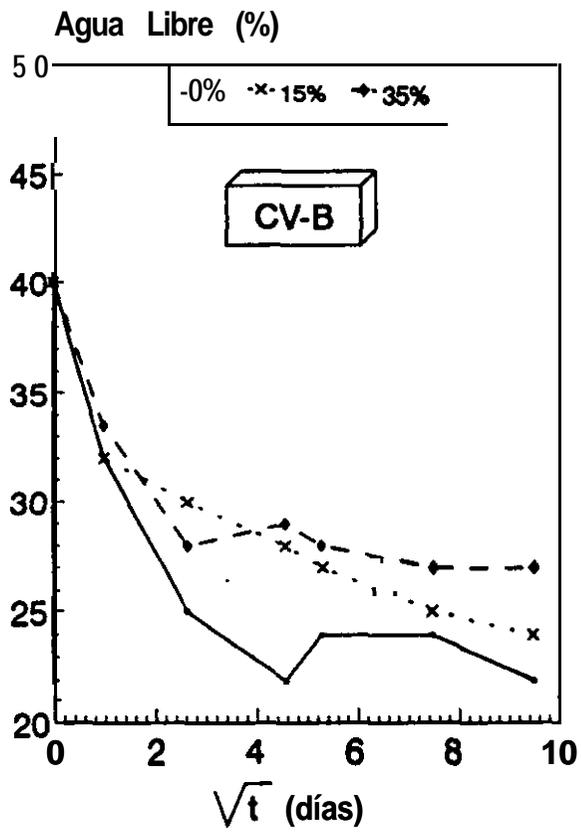
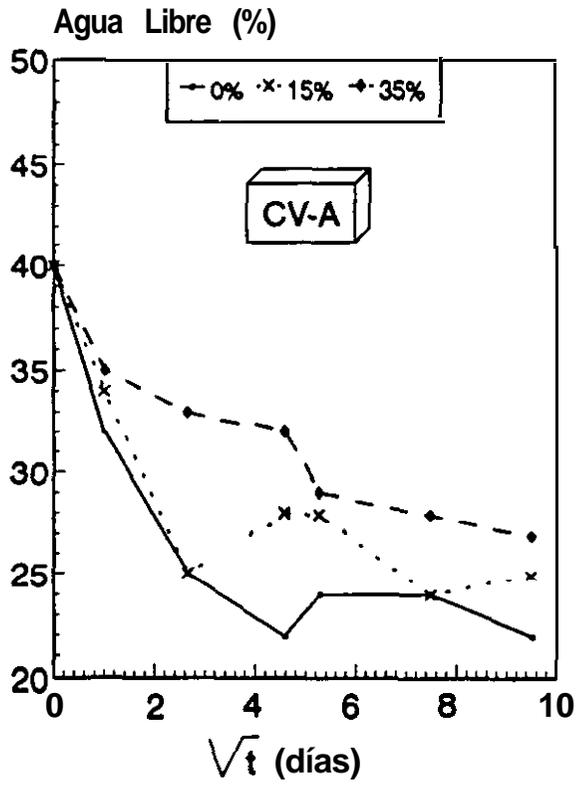


Fig. 19. Agua Libre versus Tiempo.



C. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Las muestras analizadas por esta técnica se prepararon a partir de **pequeños** bloques, separados de la probeta inicial mediante cortes limpios, que fueron mantenidos en alcohol hasta el momento de su estudio. A continuación se secaron al vacío durante 15 minutos y fueron metalizadas con oro. La zona analizada **fué** la superficie interior de fractura. Las microfotografías obtenidas se presentan en las Figs. **20-26**.

Se observan claramente las diferentes morfologías de los compuestos de hidratación: gel CSH y portlandita, así como poros de diferente tamaño. El gel CSH aparece a edades cortas (1 día) como fibras entrelazadas que van rellendo los espacios huecos (poros) (ver Fig. **20(b)**). Con el tiempo estas fibras se van densificando, como consecuencia de fenómenos de polimerización (ver Fig. 24 (a) Y **(b)**).

La portlandita aparece como cristales de mayor **tamaño**, de morfología hexagonal, perfectamente formados Fig. **20(a)**, a veces aislados (ver Fig. 22(c)) o agrupados, con una orientación preferente en la dirección (001) (ver Fig. 25(b)).

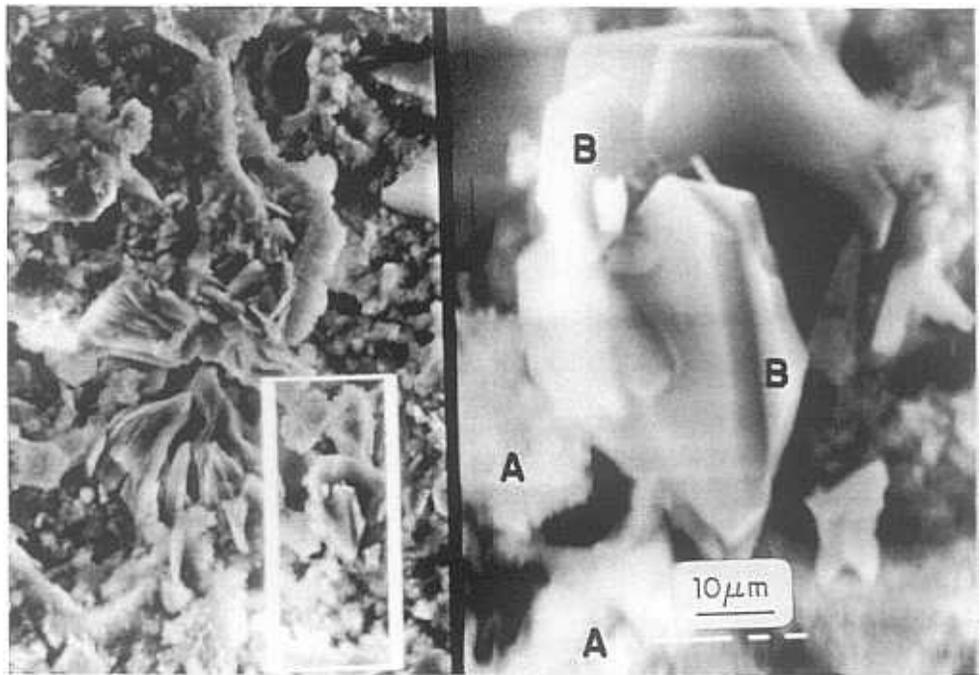
A medida que avanza la reacción de hidratación, la microestructura se va densificando, mostrando un aspecto más homogéneo y compacto. (Comparar Fig. **20(b)** con Fig. 24(a)).

Las partículas de las **CV**, son esferoidales y algunas aparecen huecas (cenosferas) con paredes superficiales lisas. Esto se debe a una solidificación del magma fundido a altas temperaturas, en el interior de los hornos, en torno a burbujas de aire (Ver Fig. 25(d)). La presencia de **plenosferas** (esferas huecas rellenas de **pequeñas** cenizas) se observa en la Fig. 22(a). La interfase de las **partículas** de las CV con el resto de las partículas del cemento hidratado, no muestra buena

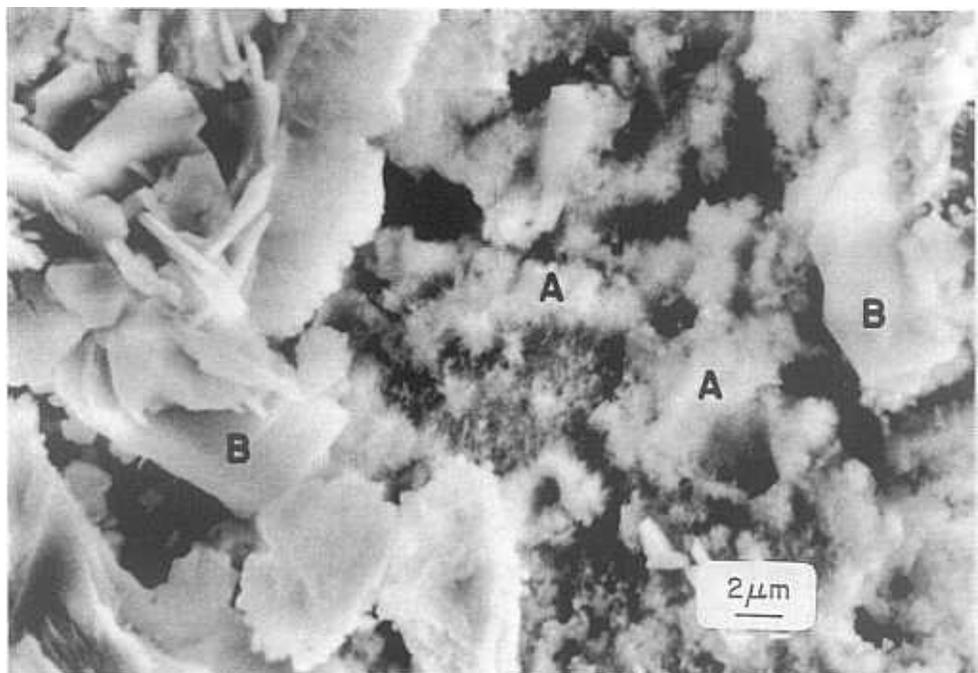
adherencia a edades cortas: (Fig. 21(a), 22(c) y 23(a)), lo que significa que dará lugar a una zona porosa bañada por la fase acuosa (FAP), de menor resistencia mecánica a edades cortas. Con el tiempo, las cenizas se recubren de productos de hidratación del cemento, aumentando la adherencia en la interfase y disminuyendo la porosidad. (Ver Fig. 25(b) y (c)). Es de destacar, la acentuada orientación de las placas de Portlandita en las zonas de interfase con la ceniza (Fig. 25(b)), probablemente debido **al** mayor espacio disponible para su crecimiento en dichas interfases.

La degradación de las cenizas y su integración en el resto de la microestructura, como resultado de la reacción **puzolánica**, resulta evidente (Ver Fig. 25(a)).

Hay que destacar que, a edades cortas, sobre la superficie exterior de las cenizas, se depositan productos de hidratación del cemento; como portlandita (ver Fig. 21(a) y (b)), que aparece en forma de agujas prismáticas, o gel CSH (ver Fig. 22(c) y Fig. 23 (a),(b),(c) y (d)).

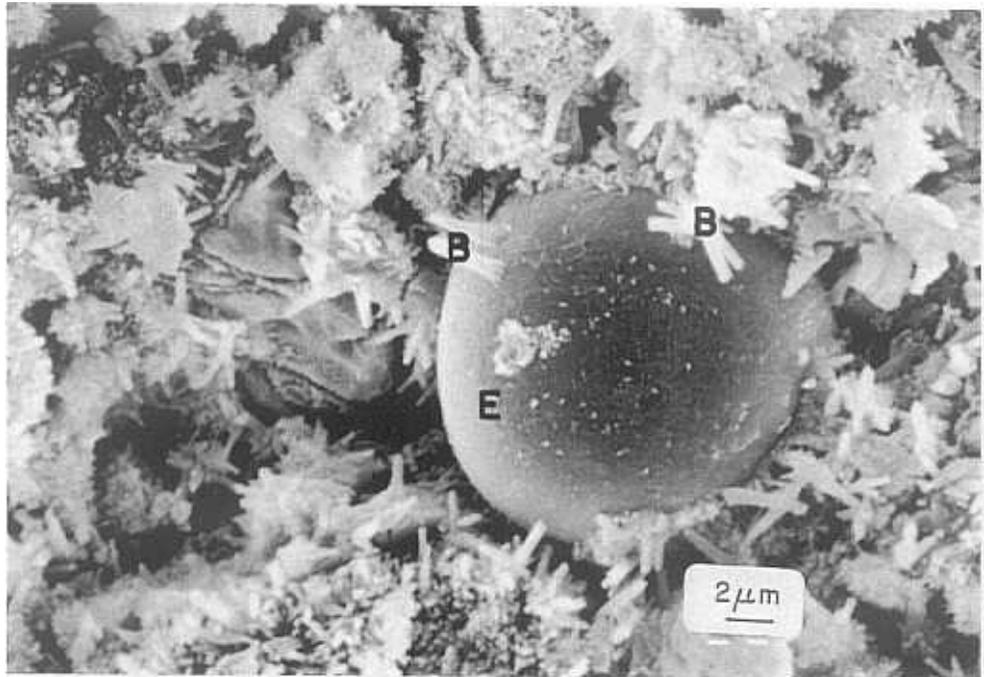


(a) Placas hexagonales, orientadas de portlandita (B), rodeadas de fibras de gel CSH (A).

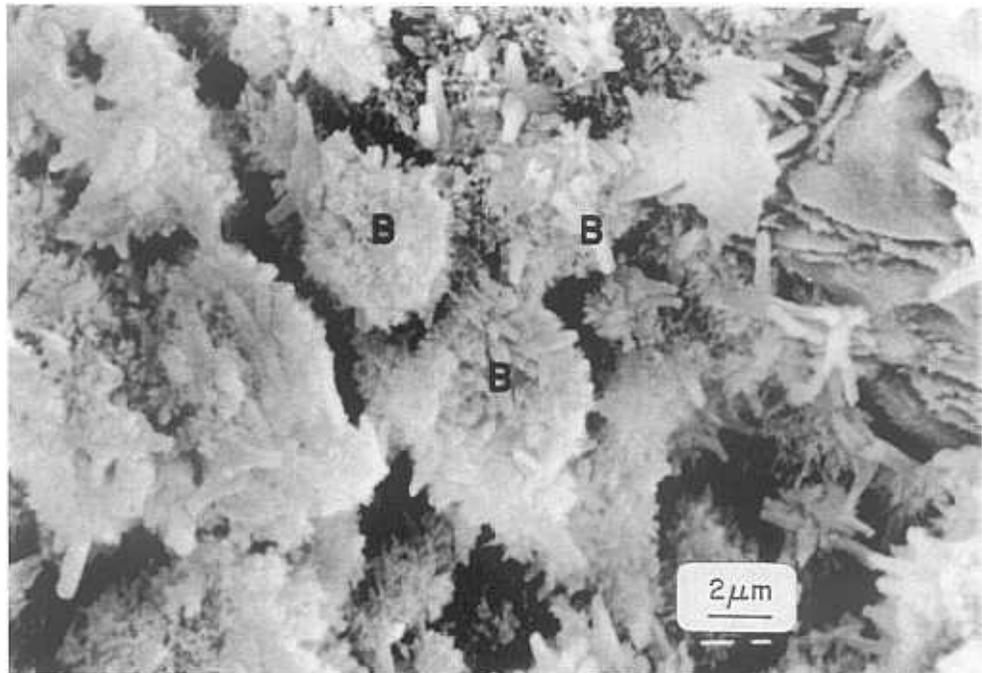


(b) Fibras de gel CSH (A) y placas hexagonales de portlandita (B).

Fig. 20. Microfotografía de cemento hidratado a 1 día.



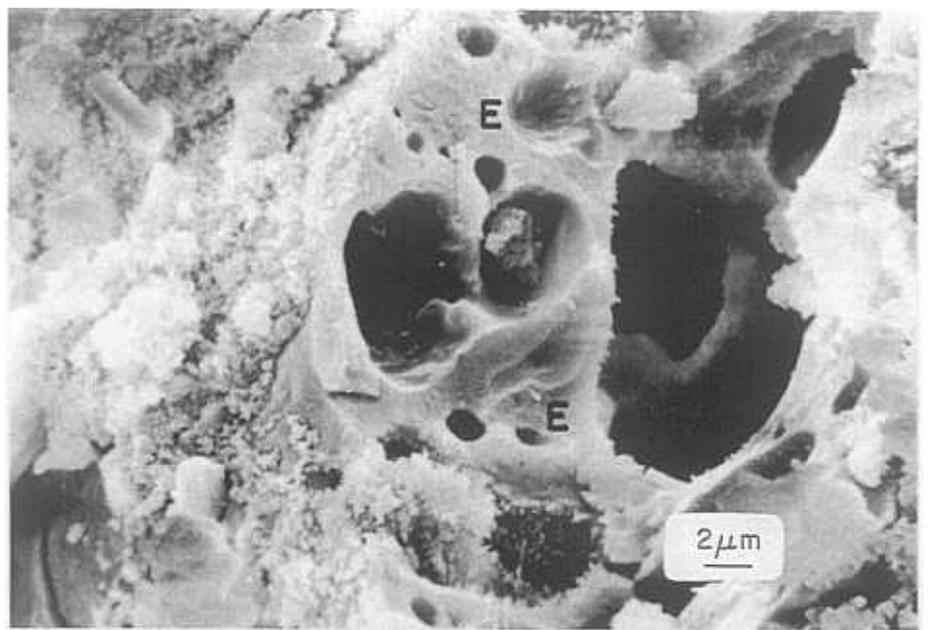
(a) Partícula de ceniza de $16.7\mu\text{m}$ de diámetro (E), sobre la que crecen agujas prismáticas de portlandita (B). La adherencia de la ceniza en la interfase con la pasta no es muy buena.



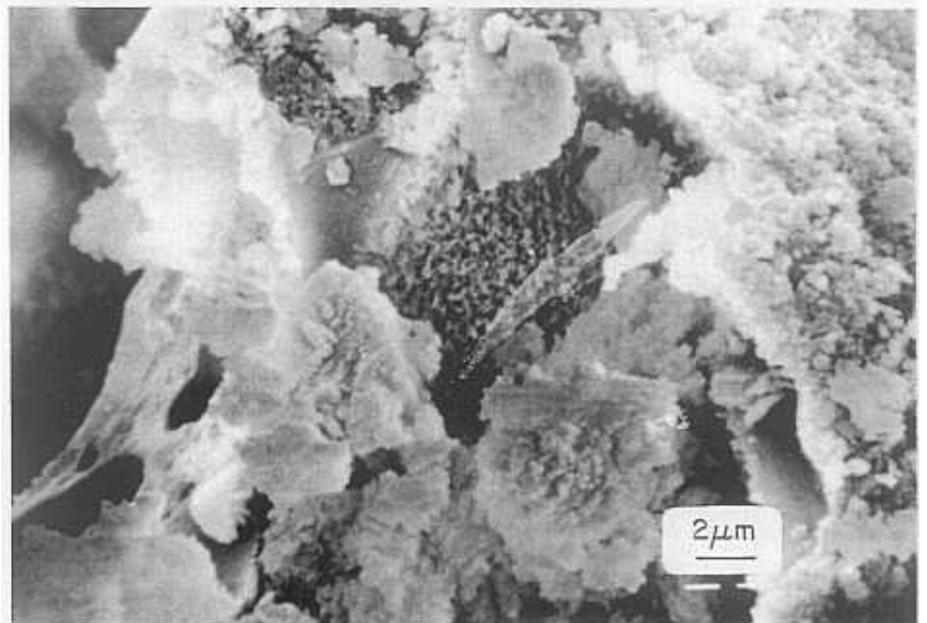
(b) Partículas pequeñas de ceniza (E), recubiertas totalmente de agujas prismáticas de portlandita (B). La distribución de las partículas es homogénea.

Fig. 21. Microfotografía de CV-A-15% hidratada durante 1 día.

(a) Gran partícula hueca de ceniza, conteniendo en su interior cenizas más pequeñas (huecas) (plenosferas) (E). La superficie exterior se recubre de productos de hidratación. Las paredes de la plenosfera muestran una superficie lisa de Si y Al fundamentalmente.



(b) Detalle ampliado de la muestra anterior. Las partículas pequeñas que recubren la superficie de la plenosfera contienen Si y Ca fundamentalmente.



(c) Partículas de ceniza más pequeñas (E), cubiertas de fibras de gel CSH (A). En el centro, una pequeña esfera de superficie (sin atacar). Placa hexagonal de portlandita (B)

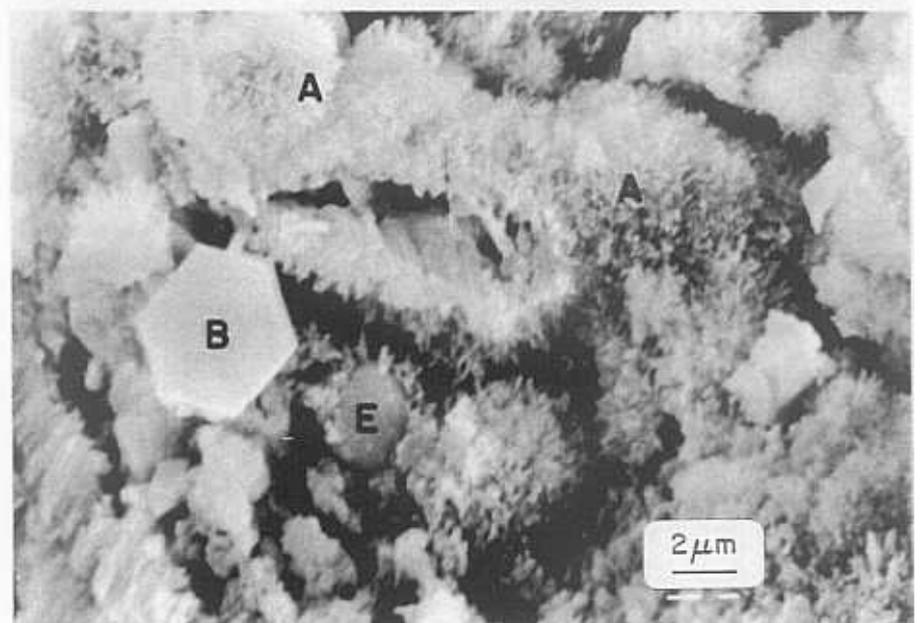
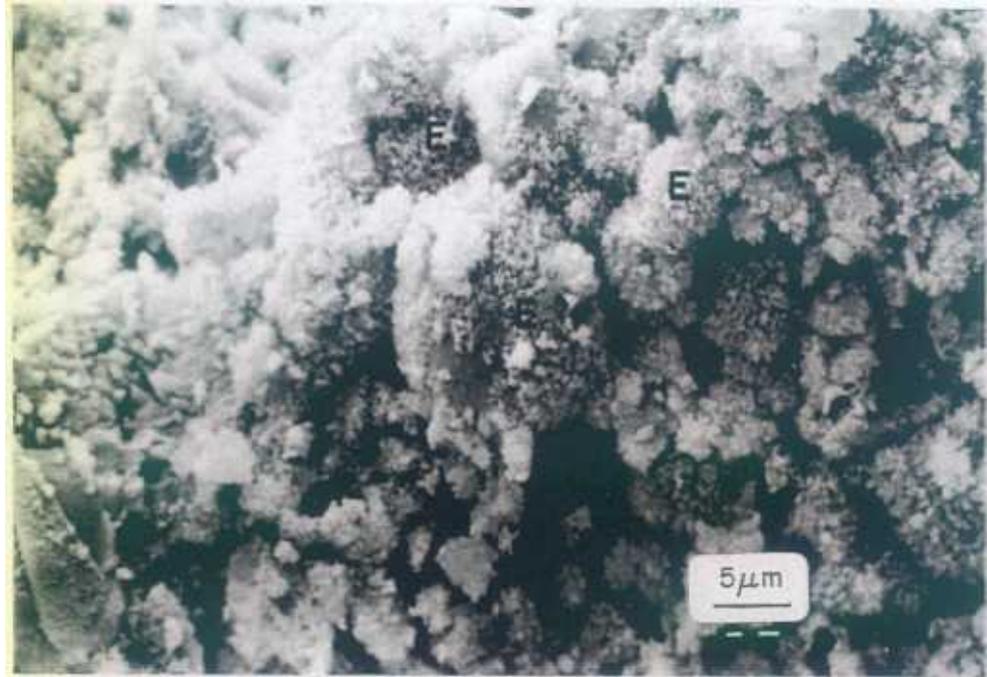
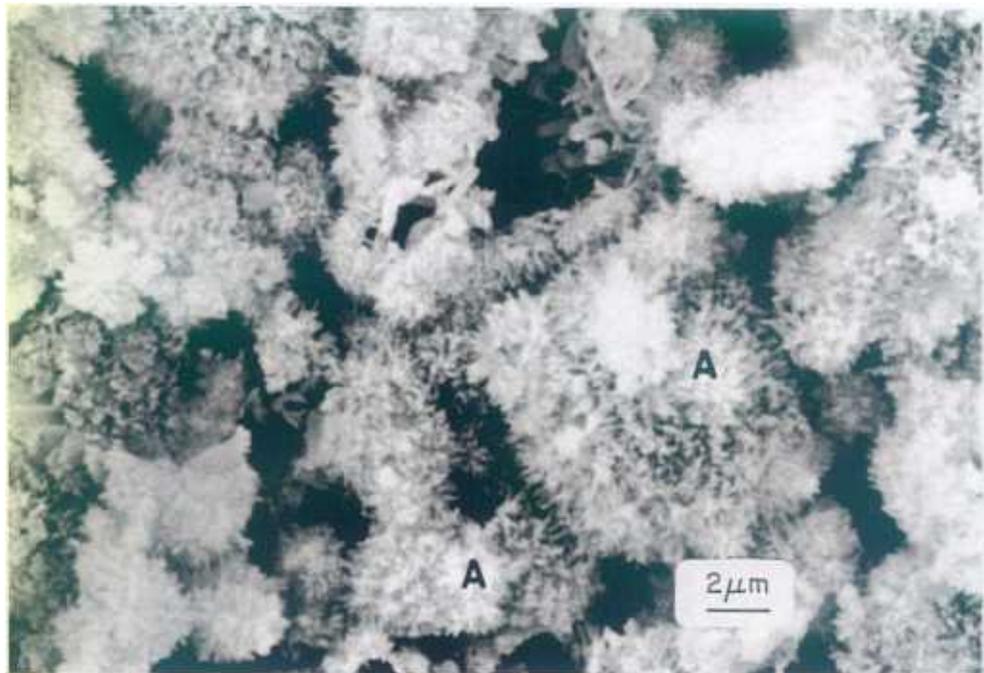


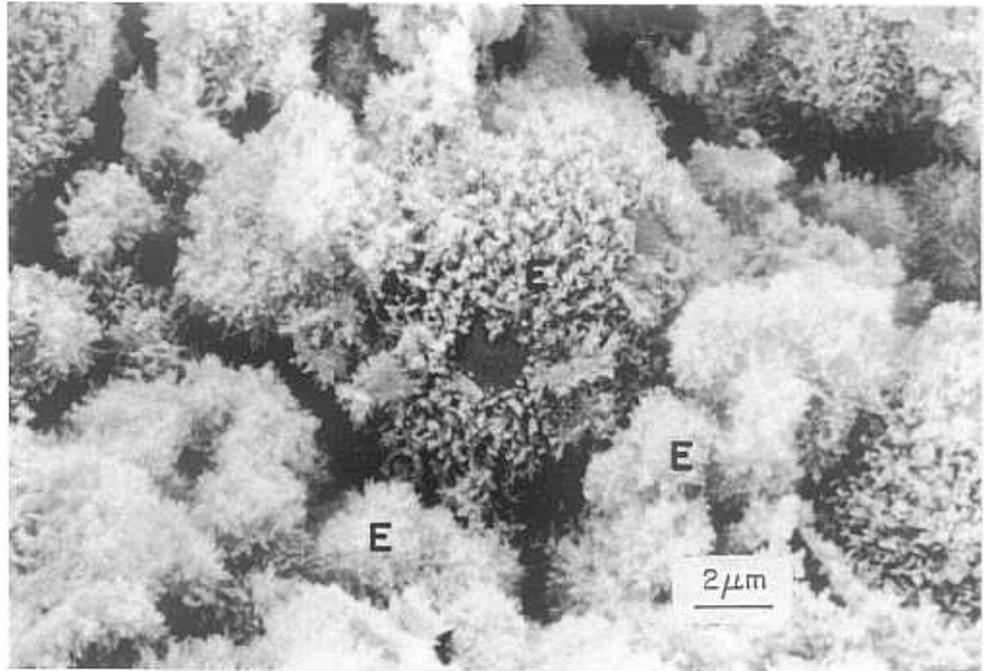
Fig. 22. Microfotografía de CV-A-35% hidratada durante 1 día



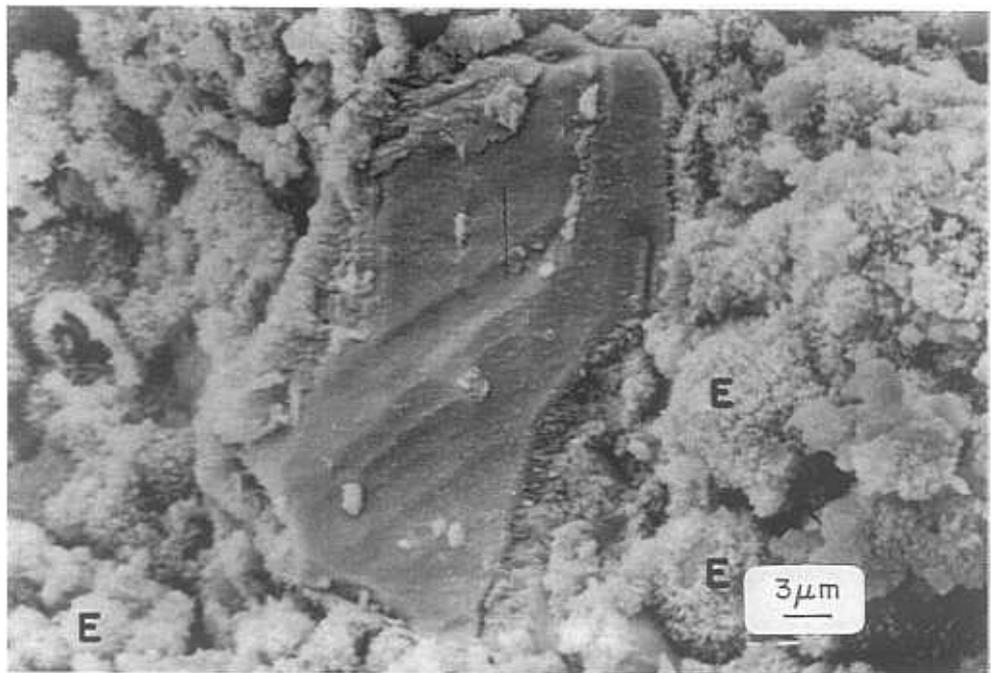
(a) Partículas de cenizas (E) recubiertas de productos de hidratación del cemento. Mala adherencia en la interfase.



(b) Detalle ampliado de la microfotografía anterior donde se destacan las fibras de gel CSH que recubren las cenizas.



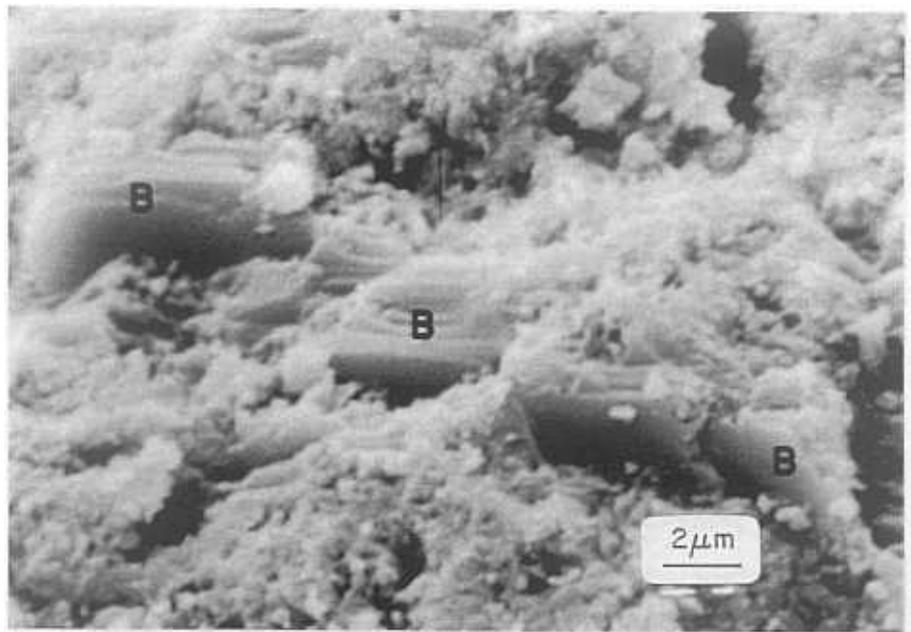
(c) En el centro, gran partícula de ceniza recubriéndose de productos de hidratación.



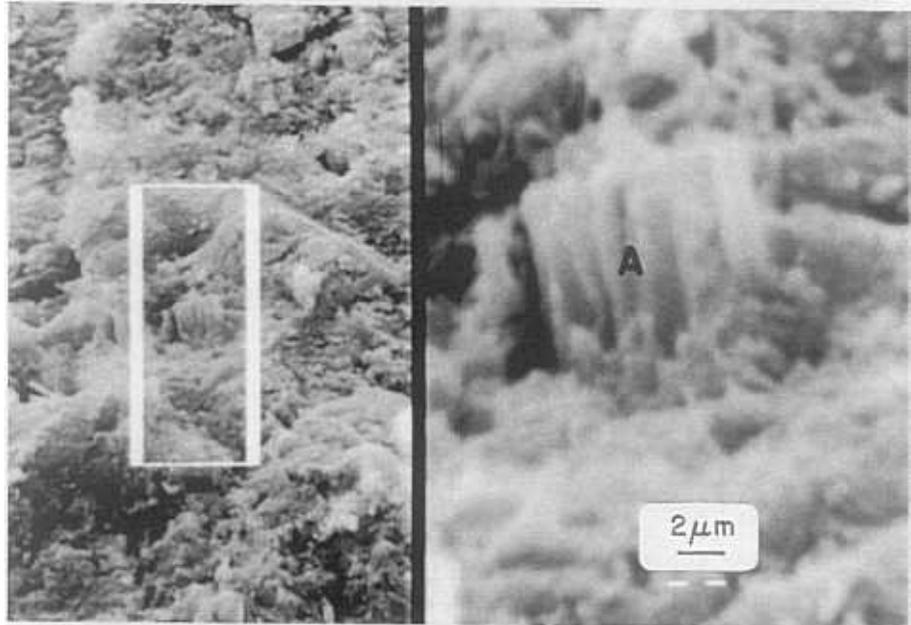
(d) Gran partícula de cemento (alita C₃S) rodeada de cenizas (E) cubiertas de productos de hidratación.

Fig. 23. Microfotografía de CV-B-35% hidratada a 1 día.

(a) Placas orientadas de portlandita (B). Aspecto más denso de la muestra en comparación a 1 día.



(b) Partículas de gel CSH (A) más compactas, en comparación a 1 día.



(c) Superficie exterior con pequeños cristales de calcita, que indican carbonatación externa.

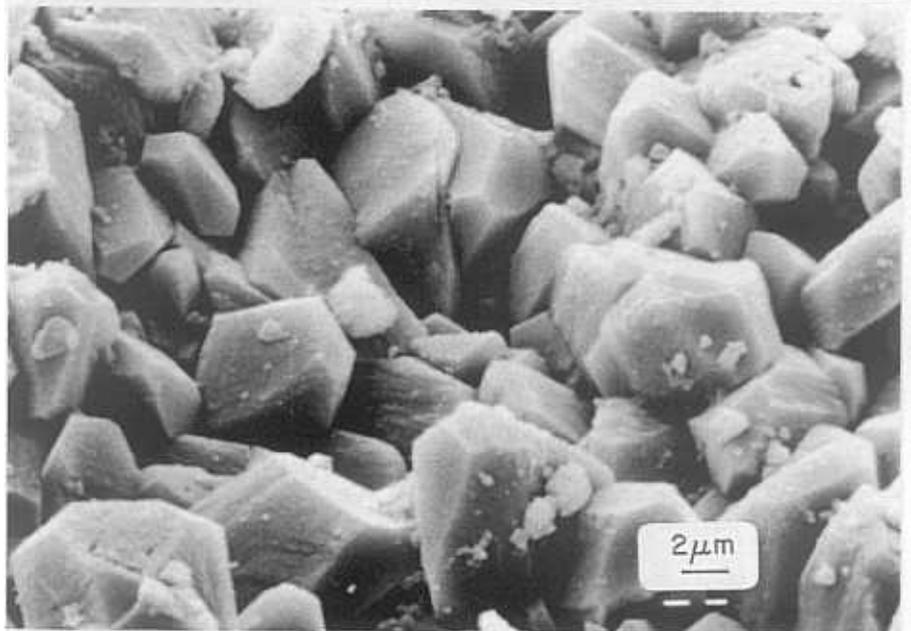
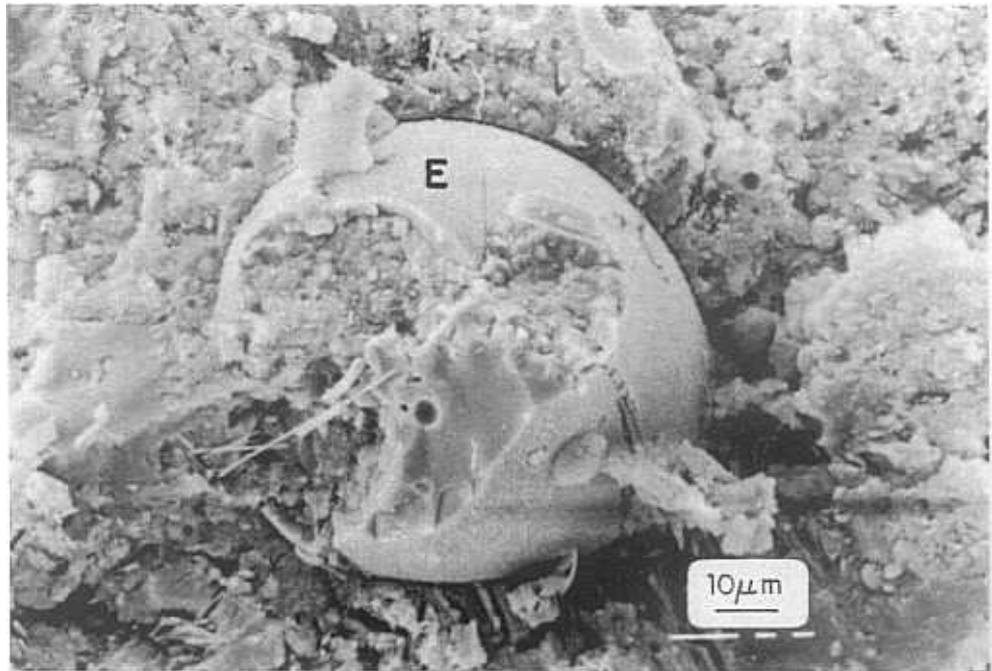
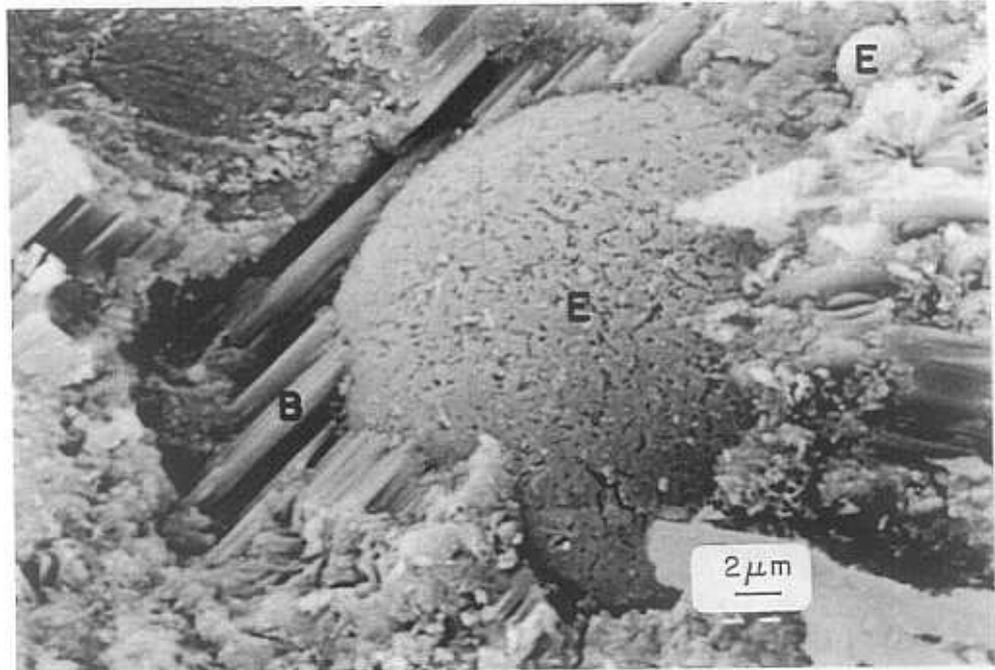


Fig. 24. Microfotografía de cemento hidratado durante 90 días.

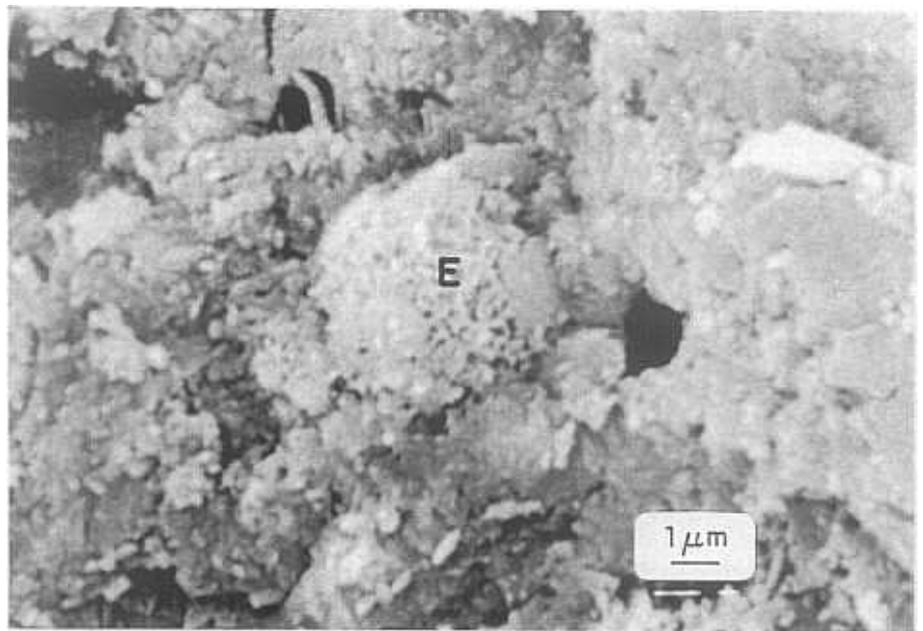


(a) Gran partícula de ceniza (E) degradada de $71.1\mu\text{m}$ de diámetro, con una adherencia en la interfase no muy buena. Se diferencia la corteza que contiene: Ca, Si, Fe y poco Al. El interior contiene productos de reacción. Ca fundamentalmente.

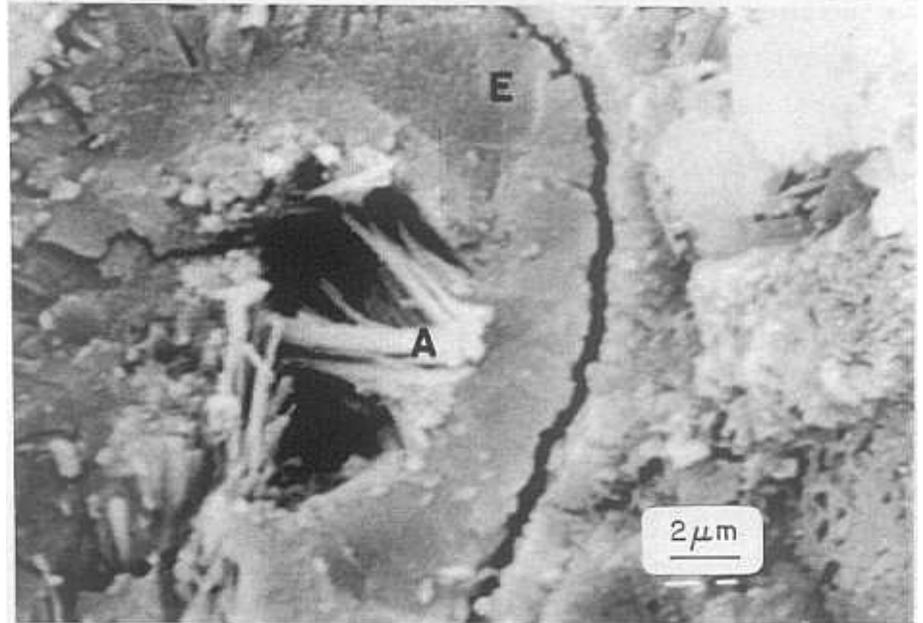


(b) Gran partícula de ceniza (E) envuelta por placas orientadas de portlandita (B). La superficie muestra rugosidades que indican su degradación. La adherencia en la interfase es buena.

C) En el centro,
pequeña partícula
de ceniza (E)
totalmente degradada
e integrada en la
masa de la pasta.



(d) Interior de
cenosfera (E)
en la que crecen
a modo de geoda
agujas de gel
CSH (A).
Nula adherencia
en la interfase.



(e) Partícula de
ceniza (E),
rodeada de
productos de
hidratación
del cemento.
Buena adherencia
en la interfase.

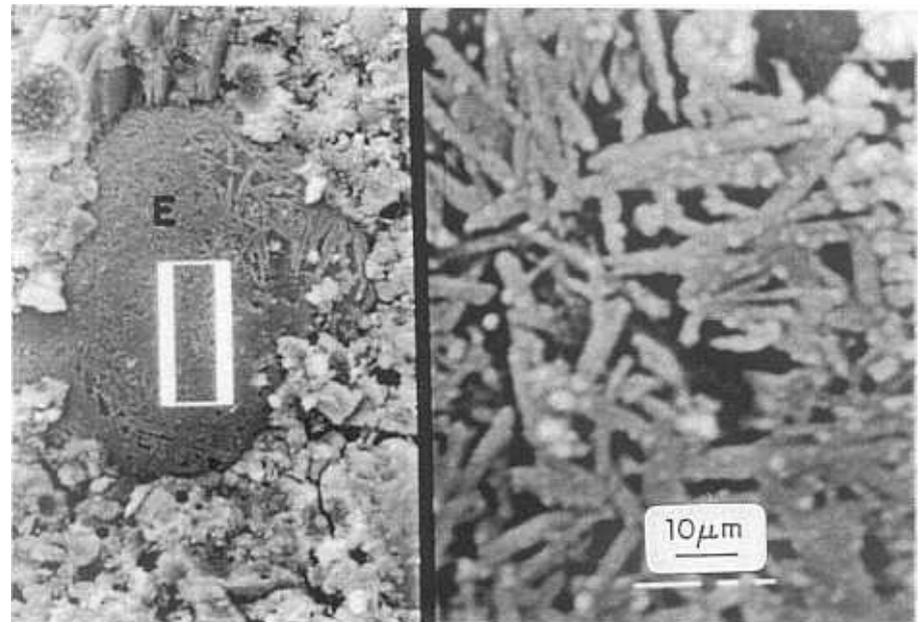
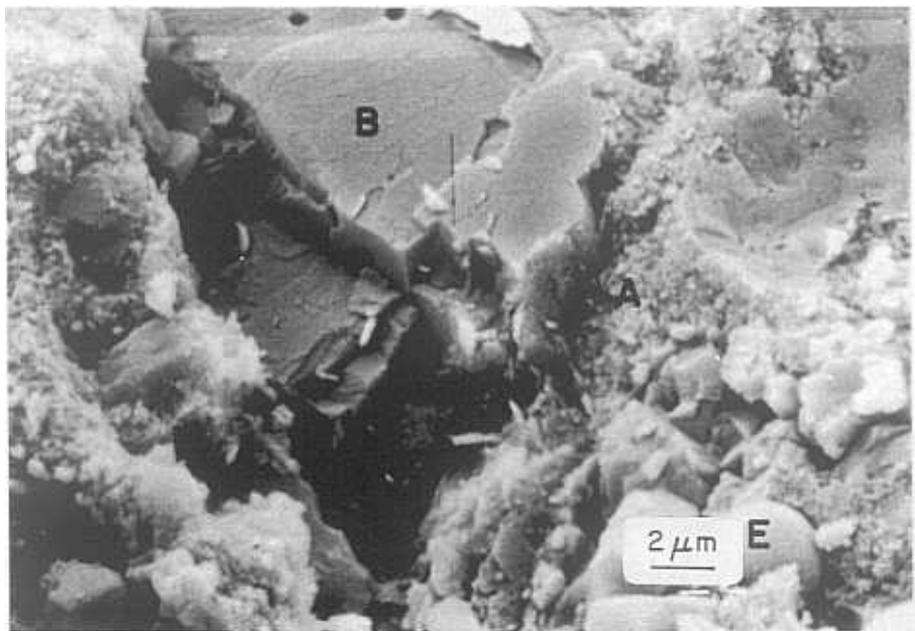
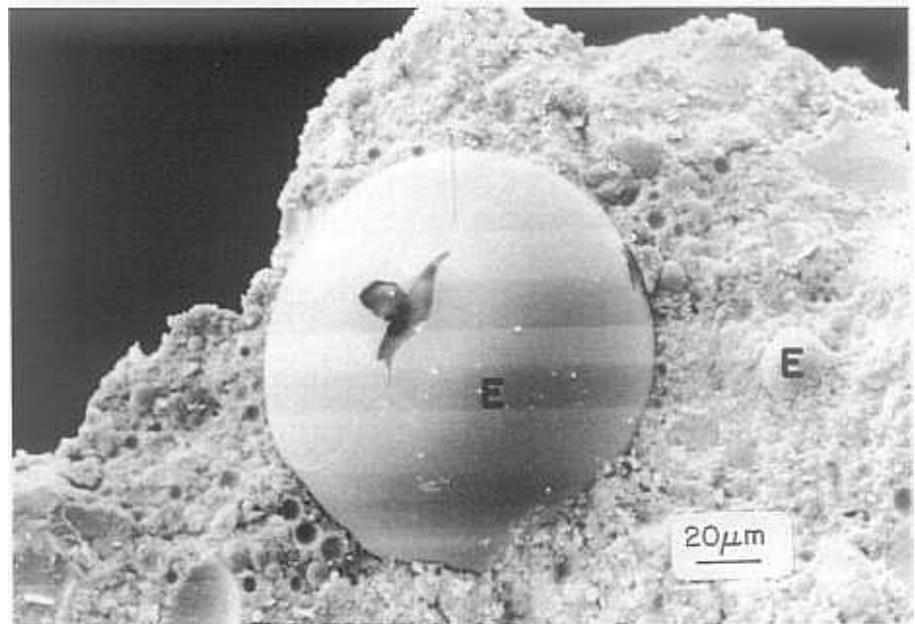


Fig. 25. Microfotografía de CV-A-15% hidratada durante 90 días.

(a) En el centro, grandes cristales de portlandita (B) rodeados de gel CSH (A). Pequeña ceniza sin degradar en el ángulo inferior derecho (E).



(b) Partícula de ceniza rota sin degradar (E). Se observa una buena adherencia en la interfase.



(c) Gran partícula, no esférica, de ceniza (E). En la superficie contiene agujas de productos de hidratación.

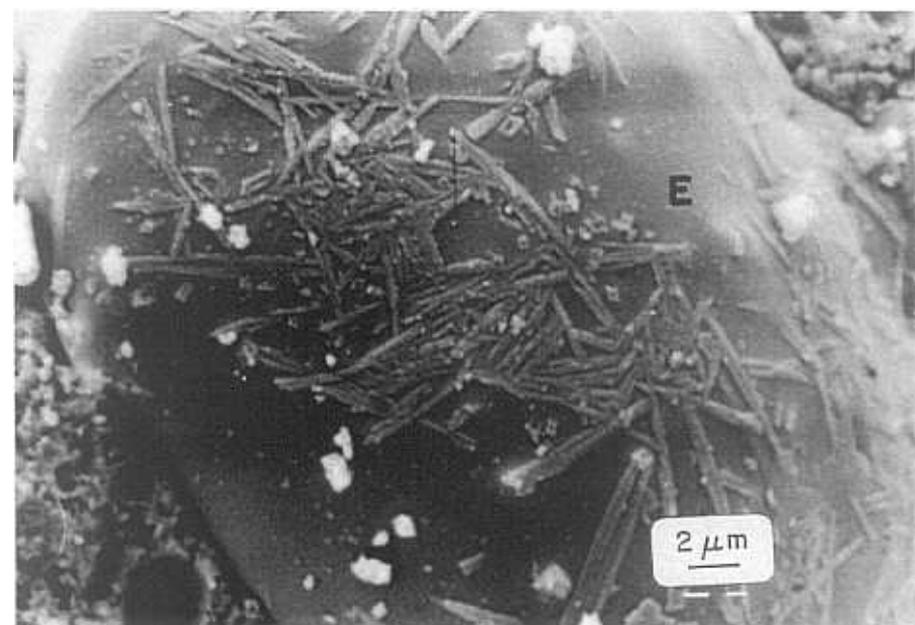


Fig. 26. Microfotografía de CV-B-35% hidratada durante 90 días.

III.2.2 Porosidad y Distribución del Tamaño de Poros

Como ya se ha visto, la pasta de cemento hidratado es por sí misma un material poroso de gran heterogeneidad, formada por distintas fases sólidas de diferente cristalinidad, tamaño y forma de partículas, así como **tamaño** y distribución de poros.

De todas estas heterogeneidades, es el carácter poroso el de mayor influencia en el comportamiento y propiedades mecánicas y por lo tanto en la durabilidad del material.

Una red de poros de diferente tamaño, interconectados o cerrados, de gran tortuosidad, se distribuye al azar por todo el material, confiriéndole carácter de espacio **fractal**.

Cada tamaño de poro va a ejercer una influencia diferente en las propiedades del material: así pues se ha establecido una clasificación del tipo de poros de estos materiales en función de su tamaño y sus **influencias** en las propiedades **mecánicas**.

Poros de Aire

Son generalmente esféricos y se deben a burbujas de aire atrapadas durante el amasado. Pueden ser introducidos en el hormigón por medio de aditivos durante el amasado con **fines** específicos, como por ejemplo paliar los efectos del **hielo-deshielo**. Presentan un tamaño comprendido entre **10mm-30 μ m**. Se trata por tanto de macroporos. Su presencia influye negativamente en las resistencias **mecánicas** del material.

Poros Capilares

Estos poros representan el espacio no ocupado por las fases sólidas, y contienen el agua libre que no ha reaccionado. El volumen total de la mezcla de **cemento+agua** prácticamente no cambia durante la hidratación. Esto significa que el espacio que ocupa el agua libre se va reduciendo a medida que se generan los nuevos productos hidratados. El volumen y tamaño de poros capilares viene determinado por la relación agua-cemento y el grado de hidratación del cemento.

Presentan **tamaños** comprendidos entre **30-0.002 μm** , zona catalogada como macroporos-mesoporos. Los poros capilares influyen negativamente en la resistencia mecánica del material y permeabilidad.

Poros Interlaminares o de Gel

Este tipo de poros son los espacios interlaminares del gel CSH y ya han sido descritos en los diferentes modelos estructurales propuestos para el gel CSH. Son los de menor **tamaño** (18 Å) representando un 28% de la porosidad total, según datos de Powers (1958) y 5-25 Å según Feldman (1972); rangos que varían en función del contenido en agua entre las laminas.

Pueden ser catalogados como microporos de tamaños de 3 a 18 Å, que **sólo** se pueden estudiar por isotermas de **adsorción-desorción** de gases. Su presencia afecta positivamente a la resistencia del material.

La porosidad total y distribución de tamaño de los poros se ha estudiado por **porosimetría** de intrusión de mercurio en un rango de **0.005-200 μm** , que nos permite evaluar los poros de aire y capilares de la clasificación anteriormente citada.

Las muestras fueron mantenidas en alcohol hasta el momento del estudio de su porosidad. Se prepararon bloques de **\approx 2gr**, que fueron secados **al** vacío para

desgasificar la estructura porosa.

Los resultados a 7 y 90 días se muestran en las Figs. 27, 28 y 29 para el 0% y 35% de la CV-A y CV-B.

Como se puede apreciar, en todos los casos, **al** aumentar el tiempo de hidratación, disminuye la porosidad total, a la vez que la distribución de poros se desplaza hacia valores inferiores de diámetro del poro.

La porosidad total, en presencia de CV, es sensiblemente superior, sobre todo en el caso de la CV-A. En este caso, incluso hay poros comprendidos entre 10 y **100 μ m**.

Esto se debe, por una parte, a la mala adherencia que mostraban la esferas de las cenizas con el resto de la **microestructura**, ya observada por MEB. Evidentemente, el tamaño de dichas esferas también proporcionará mayores huecos o espacios porosos en sus interfases, como ocurre en el caso de la CV-A. Por otra parte, las esferas huecas (cenosferas) **también** contribuyen con un incremento de la porosidad total.

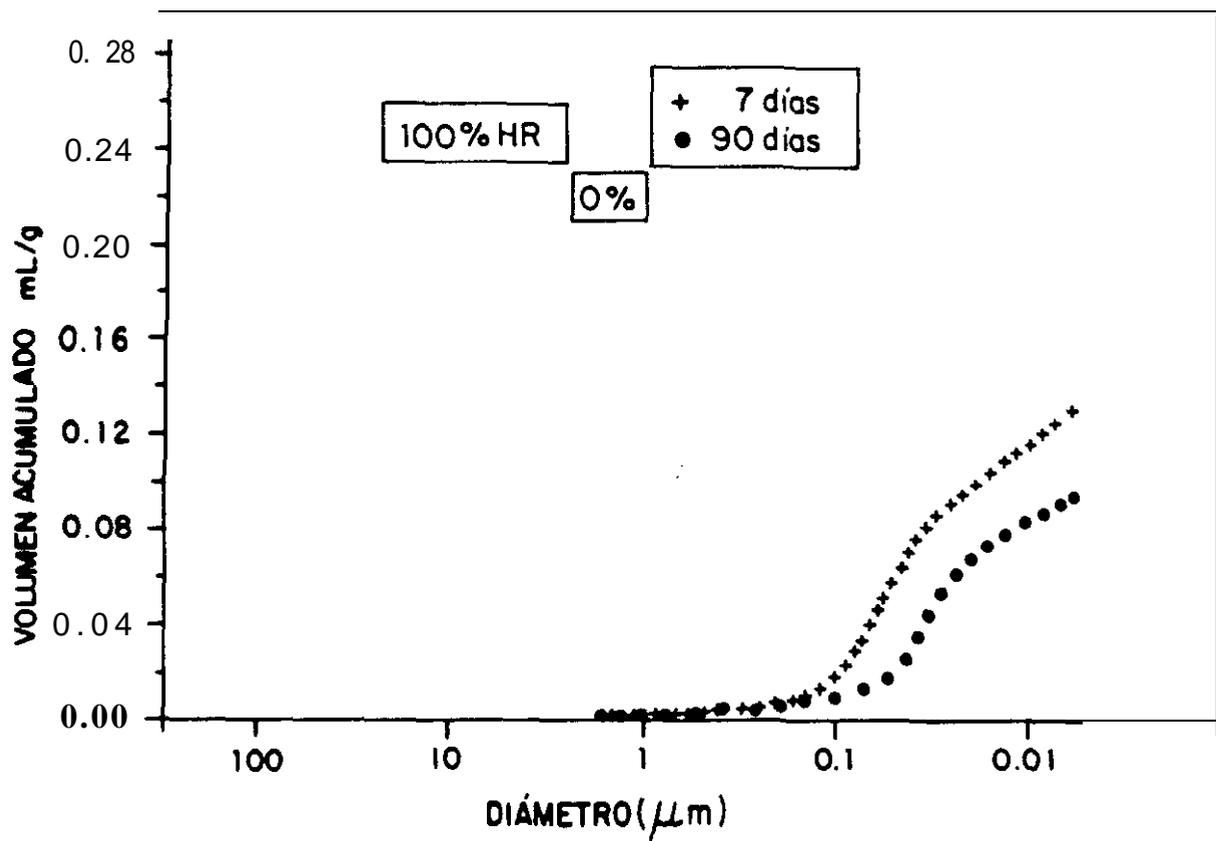
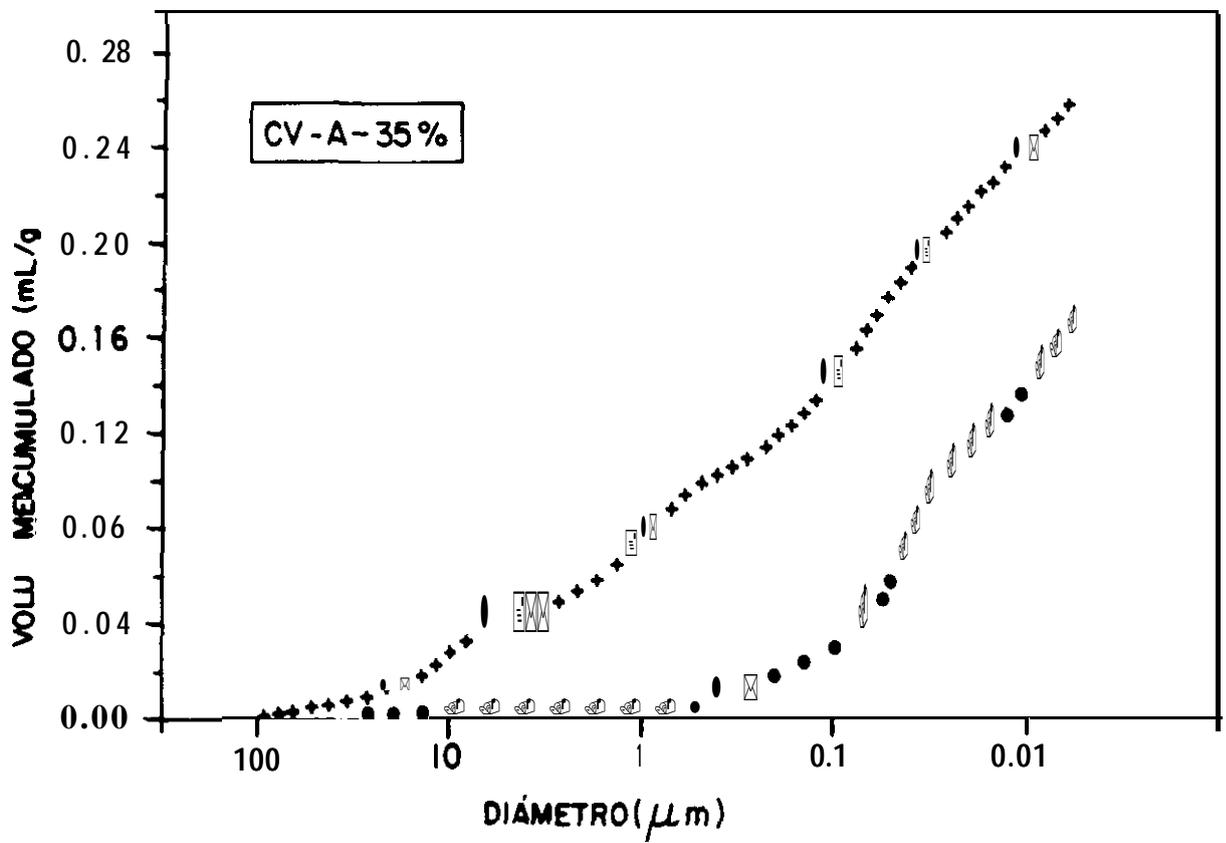


Fig. 27. Porosidad Total y Distribución del Tamaño de Poros



Fii. 28. Porosidad Total y Distribución del Tamaño de Poros al 100% HR.

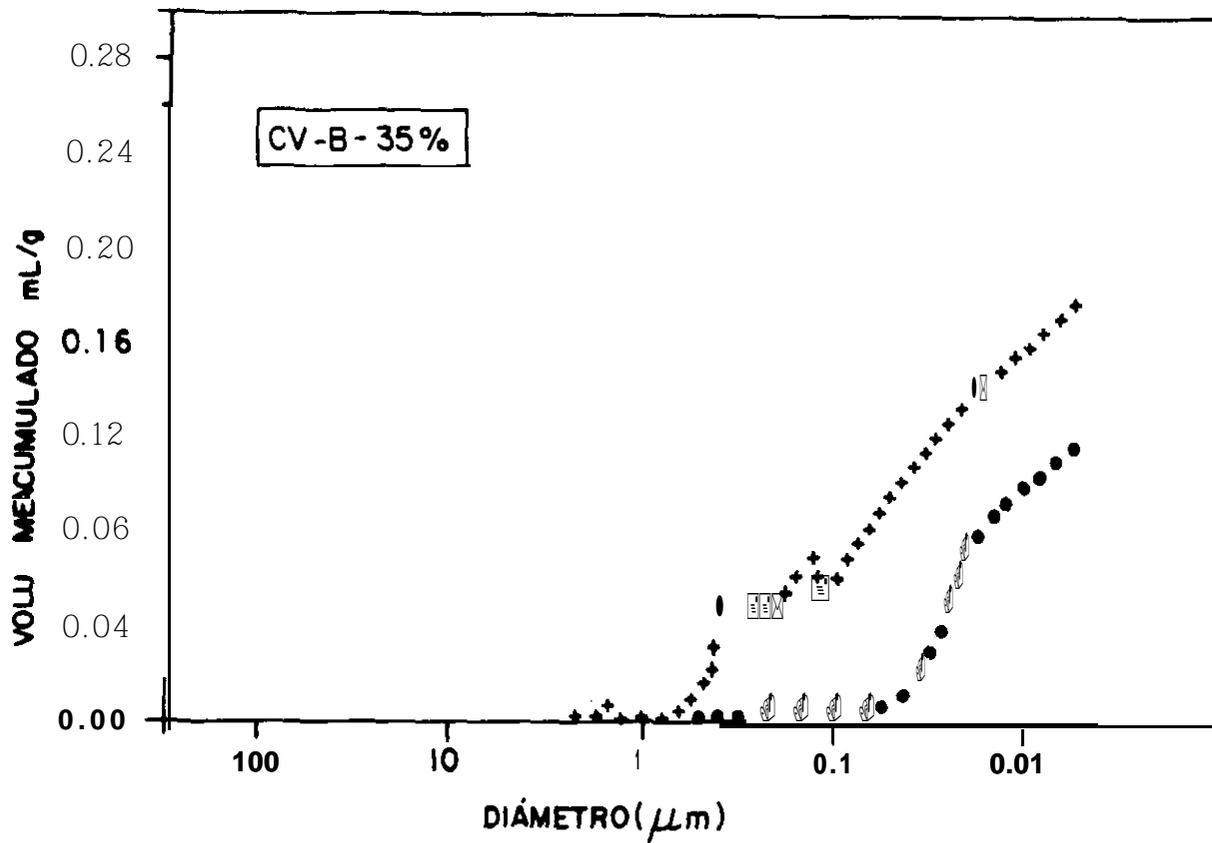


Fig. 29. Porosidad Total y Distribución del **Tamaño** de Poros al 100% **HR.**

UI.2.3. Resistencia Mecánica de los Materiales

La resistencia en estos materiales cementicios es debida al tipo y número de enlaces por unidad de área que las distintas fases sólidas hidratadas sean capaces de desarrollar. En este sentido, la fase de mayor superficie específica es el “gel CSH”, siendo la responsable del carácter cementicio y de las fuerzas de cohesión con las partículas de los demás componentes.

Las características de este gel, como todos los geles, son: el pequeño tamaño de partícula, su gran superficie externa y alta energía superficial, propiedades que le confieren una gran capacidad de adsorción, con creación de enlaces.

Respecto **al** tipo de enlaces que se pueden dar entre las partículas hidratadas, hay dos categorías: Químicos y **Físicos**. ;

Dentro de los enlaces químicos se encuentran los cristalinos (átomo-átomo) con una energía de enlace del orden del **eV** dependiendo del grado de orden de la red cristalina y los enlaces por **puentes de hidrógeno**, que forman las moléculas de agua debido a su carácter polar. Presentan energías de enlace **leV** y son típicos de reacciones a temperatura ambiente como las de hidratación del cemento, dada su baja energía.

Dentro de los enlaces de tipo físico se encuentran las **fuerzas de atracción de Van der Waals**, con energía de enlace menores (**mV**), dependiendo del tamaño y distancia entre partículas, iones o moléculas (Pauling (1965)).

La contribución relativa de cada uno de estos tipos de enlace a la resistencia mecánica del material es muy difícil de establecer empíricamente y las opiniones de los diferentes autores sobre este tema son muy contradictorias.

Para **Brunauer** (1962). por ejemplo, los enlaces internos de las partículas (**intrapartículas**) son de naturaleza química, mientras que los enlaces entre-partículas son físicos. Para **Powers** (1960), el enlace entre-partículas del gel CSH es de tipo químico, ya que la expansión sólo puede darse hasta un límite. Para **Witman** (1981), un 50% de los enlaces son químicos y el otro 50% físicos, de tipo Van der Waals. Para **Mehta** (1986). todas las fuerzas de cohesión entre partículas son del tipo Van der Waals, etc.

Quizás, la mejor manera de **modelizar** los enlaces entre-partículas sea la propuesta por el **National Research Council** of Canadá, donde se supone un contacto sólido-sólido distribuido al **azar** de carácter intermedio **físico-químico**. Estos contactos son reversibles, es decir, pueden ser rotos y rehechos bajo determinadas condiciones de carga.

De todas las heterogeneidades **microestructurales**, es la porosidad, y sobre todo la distribución del tamaño de poros, lo que **más** va a perturbar a los enlaces internos y por lo tanto a la resistencia mecánica del material.

En las Tablas IV y V se recogen los valores de resistencia a flexoaacción y en la Fig. 30, los distintos perfiles de evolución con el tiempo de hidratación. Cada dato es la media de 12 medidas con una precisión del 10%.

Como se puede ver en la Fig. 30, las resistencias van aumentando con el tiempo, **mostrando** perfiles de **evolución** similares a los correspondientes **al** grado de hidratación (α) de la Fig. 13. En presencia de la CV, a edades cortas, los valores de resistencia son inferiores a los correspondientes **al 0%**, debido sin duda a la mala adherencia, que veíamos por MEB, entre las partículas esféricas de las CV y el resto de los productos hidratados. Esta mala adherencia, además, provoca un aumento de porosidad (comparar Fig. 27 con Figs. 28 y **29**), que conduce a una menor resistencia del material. Sin embargo, a partir de **≈ 21 días** de hidratación, los valores relativos de resistencias, en ambas CV, superan a los correspondientes **al**

0%. Este aumento de resistencias a edades largas, en presencia de las CV, se debe a la mejor adherencia de las partículas de las CV, como consecuencia de su reacción puzolánica. Los geles generados en esta reacción son cementicios, con propiedades enlazantes, que proporcionan al material una mayor compactación y homogeneidad microestructural. Así mismo y como consecuencia, la porosidad total disminuye, como se apreciaba en las Figs. 27-29.

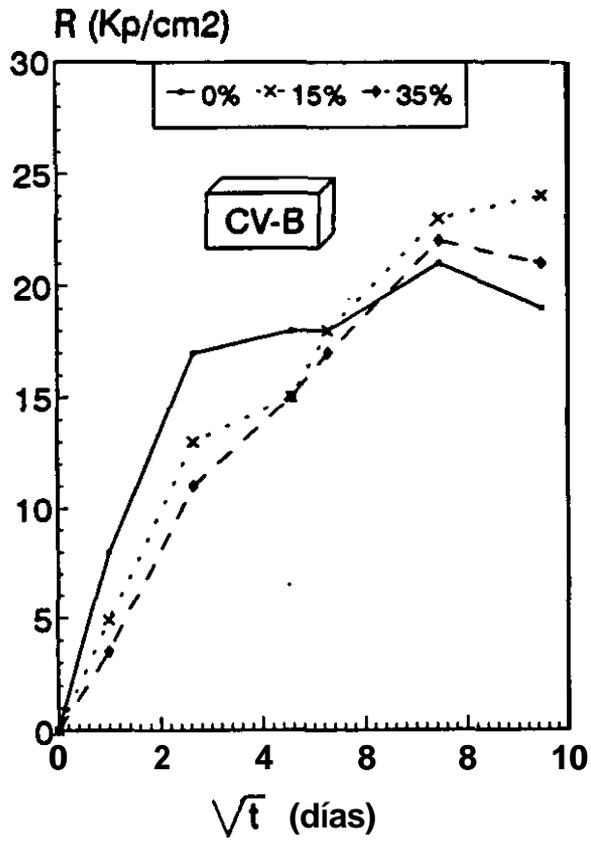
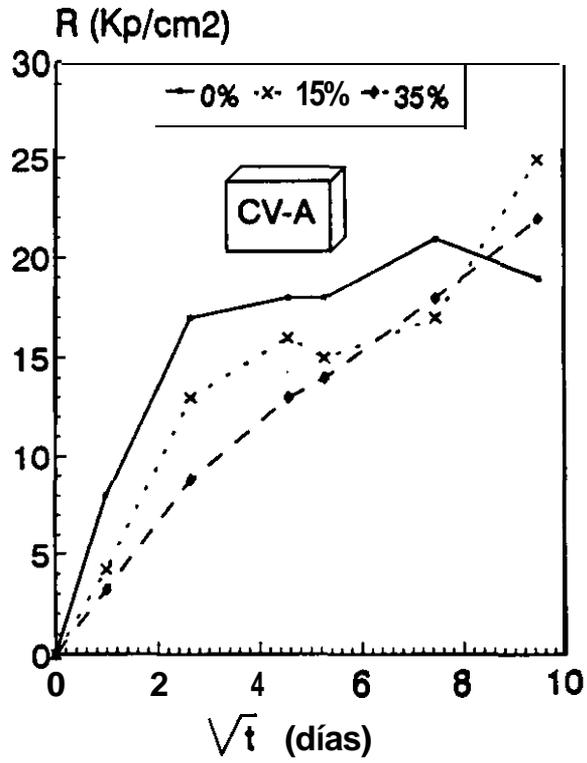
Tabla IV. Resistencia a Plexotracción de los Materiales en los Diferentes Medios. CV-A.

Medio	t	R _f (Kp/cm ²)			R _f /R _f '		
	días	0%	15%	35%	0%	15%	35%
100% H.R.	1	8±1	4.2±0.3	3.2±0.3			
	7	17±1	13±1	8.8±0.5			
	21	18±2	16±2	13±1			
	28	18±1	15±1	14±1			
	56	21±1	17±2	18±2			
	90	19±1	25±2	22±1			
	120	-	19±1	20±1			
Bajo Agua	0	19±1	19±0.3	13±1			
	7	20±2	19±1	15±1			
	28	21±2	22±1	16±0.4			
	56	22±2	19±2	18±2			
	90	19±1	21±1	18±2			
Na ₂ SO ₄	7	22±1	25±2	18±1	1.1	1.3	1.2
	28	23±2	23±2	23±1	1.1	1.0	1.4
	56	23±1	23±2	26±2	1.0	1.2	1.4
	90	26±1	22±3	26.9±0.6	1.4	1.0	1.5
Na ₂ SO ₄ + NaCl	7	22±2	20±1	17±1	1.1	1.1	1.1
	28	20±2	22±1	21±1	0.9	1.0	1.3
	56	21±2	22±2	24±1	0.9	1.2	1.3
	90	18±2	20±1	24±1	0.9	0.9	1.3

Tabla V. Resistencia a Plexotracción de los Materiales en los Diferentes Medios. CV-B.

Medio	t días	R _f (Kp/cm ²)			R _f /R' _f		
		0%	15%	35%	0%	15%	35%
100% H.R.	1	8±1	4.9±0.4	3.5±0.2			
	7	17±1	13±1	11±1			
	21	18±2	15±1	15±1			
	28	18±1	18±3	17±2			
	56	21±1	23±2	22±2			
	90	19±1	24±2	21±3			
Bajo Agua	0	19±1	19±1	17±1			
	7	20±2	18±2	18±1			
	28	21±2	21±2	20±1			
	56	22±2	22±3	20±2			
	90	19±1	28±3	20±2			
Na ₂ SO ₄	7	22±1	24±1	25±2	1.1	1.3	1.4
	28	23±2	25±2	27±1	1.1	1.2	1.4
	56	23±1	27±2	28±1	1.0	1.2	1.4
	90	26±1	28±2	32±3	1.4	1.0	1.6
Na ₂ SO ₄ + NaCl	7	22±2	22±2	23±2	1.1	1.2	1.3
	28	20±2	24±2	28±2	0.9	1.1	1.4
	56	21±2	27±2	31±2	0.9	1.2	1.6
	90	18±2	31±2	31±2	0.9	1.1	1.6

Fig. 30. Evolución de la Resistencia versus Tiempo. 100% HR.



UI.2.4 Caracterización Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)

Como ya se ha mencionado, durante la reacción de hidratación del cemento anhidro se va desarrollando una matriz muy compleja y heterogénea, formada por poros de diferente distribución y tamaño, con diferentes sólidos hidratados, así como una fase acuosa contenida en dichos poros.

Esta fase acuosa, que aparece como resultado del exceso de agua empleada en el amasado, juega un importante papel, desde el punto de vista de la durabilidad, tanto del propio material hidratado, como de las armaduras **metálicas** que puede llevar embebidas,

La composición química de la **fase acuosa** regula, a edades tempranas, la longitud del período cinético de inducción, así como los primitivos núcleos de los nuevos precipitados.

A edades avanzadas, se produce una continua interdependencia entre ambas fases: acuosa y sólida, a **través** de los equilibrios **termodinámicos** que se establecen *entre* ellos.

De tal manera que, cualquier cambio de la composición química de la FAP, provocado por agresivos bien externos o internos, tendrá repercusión en el sólido.

Por lo tanto, cualquier información de estos cambios, será de gran interés para el estudio de los procesos y control de la degradación del material, durante su período de vida útil.

En el caso del cemento Portland, la composición de la FAP y su evolución durante la reacción de hidratación es bien conocida.

Según los resultados empíricos de los diferentes investigadores, parece ser que, el contenido y solubilidad de los iones alcalinos del cemento anhidro, son los que controlan, después del fraguado, los niveles de alcalinidad de la FAP. Normalmente Na^+ y K^+ se disuelven rápidamente, pero con el tiempo, se produce una parcial adsorción de ellos sobre la superficie de los nuevos geles hidratados, llegando incluso a incorporarse irreversiblemente en sus estructuras.

Así, en ausencia de reacciones parásitas o secundarias, los niveles de pH de la FAP suelen estar comprendidos entre 13 y 14.

La portlandita (Ca(OH)_2) es la fase hidratada mas soluble, y actúa como una “reserva alcalina”, asegurando el nivel de alcalinidad a un $\text{pH}=12.5$, según su producto **termodinámico** de solubilidad. La solubilidad de la portlandita disminuye con el pH, por lo tanto, a niveles elevados de pH, se encuentran trazas de Ca^{2+} normalmente en la FAP. De esta manera, la **composición** química de la FAP, después de 28 días de hidratación, es prácticamente una mezcla de $\text{NaOH}+\text{KOH}$.

La caracterización química de la FAP de los diferentes materiales hidratados, durante un período de 90 días, aparece en las Tablas VI y VII, correspondientes a la CV-A y CV-B respectivamente. Así mismo, en las Figs. 31 y 32 se recogen los perfiles cinéticos de las diferentes concentraciones **iónicas**.

Los iones encontrados son los habituales en la FAP de un cemento Portland hidratado*. OH^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ y Na^+ .

La aportación de las CV a la FAP se traduce exclusivamente. en un cambio de concentraciones de dichos iones.

El balance **iónico** en concentraciones equivalentes, permite asegurar que no existen otros iones diferentes a los analizados.

Como se puede ver en las Tablas VI y VII, los balances están bastante bien ajustados, (considerando el 10% de precisión estimado en los datos analíticos), con excepción de los balances obtenidos a un día de hidratación. En este caso, la FAP no ha alcanzado el equilibrio, es decir es inestable, y por lo tanto los análisis cuantitativos están sujetos a mayores errores.

En ausencia de CV, la FAP alcanza, a 1 día de hidratación, niveles de pH de 12.8, con concentraciones de OH⁻, Na⁺ y K⁺ bastante considerables. Estos iones proceden de la solubilización del cemento, y como se puede observar en la Fig. 31, a partir de 7 días, comienzan a desaparecer de la FAP, estabilizándose a partir de 28 días. Este comportamiento es típico de la FAP de la pasta de cemento **portland** hidratado; con el tiempo de hidratación, los iones alcalinos tienden a adsorberse sobre la superficie de los nuevos geles hidratados, o incluso se incorporan en sus estructuras, de esta manera se consigue un equilibrio donde puede haber una continua adsorción-desorción de dichos iones. A partir de 28 días, la concentración **iónica** es más o menos constante (**plateau**), lo que parece indicar una situación de equilibrio que, permanecerá inalterada *en* el tiempo de vida **útil** del material, siempre y cuando no se produzcan reacciones parásitas o secundarias.

El ion **SO₄⁼** procede del yeso del cemento, y su comportamiento es similar a los iones alcalinos; con el tiempo su concentración disminuye, debido a su combinación con la parte **alumínica** del cemento, (reacciones [4] y [5], mencionadas anteriormente) con formación de "**etringita**".

El ion **Ca²⁺** procede, a edades cortas, de la disolución del cemento, y a edades largas, después del **período cinético** de inducción, principalmente, de la solubilización de la **portlandita (Ca(OH)₂)**, producto de la hidratación de los silicatos cálcicos del cemento (reacciones [2] y [3]). La portlandita es el compuesto **más** soluble de todos los productos hidratados, y su disolución produce niveles de alcalinidad suficientes para asegurar la pasividad de las armaduras **metálicas** embebidas en la pasta, mortero u hormigón.

Como se verá mas adelante, el estudio **químico-físico** de este equilibrio termodinámico es de gran interés en la actualidad, en orden a predecir la estabilidad del material hidratado.

La solubilidad de la portlandita disminuye con el pH, por lo tanto, los perfiles de concentración **iónica** del Ca^{2+} y OH^- son inversos.

A partir de 28 días, la composición química de la FAP, es prácticamente una mezcla de **NaOH** y **KOH**.

La presencia de CV, como ya se ha mencionado, aporta exclusivamente cambios de concentración de los iones, pero ningún ion adicional. Esto demuestra la compatibilidad entre ambos materiales: cemento-CV.

Por regla general, tanto en el caso de la CV-A (Fig. **31**), como en el caso de la CV-B (Fig. **32**), se observan niveles de concentraciones de OR, Na^+ y K^+ superiores a los correspondientes al 0% de adición, sobre todo a partir de 28 días en el caso de la CV-A, y prácticamente a 1 día en el caso de la CV-B. Este comportamiento se debe a la **solubilización** de una parte de los álcalis de las cenizas, que como se mencionó en el apartado 111.1, referente a la caracterización de materiales de partida (Tabla **I**), su contenido era bastante considerable, sobre todo en K_2O (2.8% CV-A y 2.3% CV-B).

En el caso de CV-B (Fig. **32**), con el tiempo, los iones **alcalinos** van desapareciendo de la FAP, debido a una adsorción, similar a la mencionada en el caso del cemento.

Sin embargo, a los 28 **días**, no se alcanzan totalmente los plateaux de equilibrio debido probablemente a la reacción **puzolánica** de la CV que se encuentra activa.

En el caso de la CV-A (Fig. 31), los fenómenos de adsorción-desorción o disolución-adsorción de álcalis con el tiempo de hidratación, se ponen claramente de manifiesto (perfil en forma de dientes de sierra).

Es de destacar que el contenido del ion Ca^{2+} , a partir de 21 días, es menor que el correspondiente valor en el caso del cemento (0%).

Este comportamiento, en principio, podría atribuirse a la presencia de reactividad puzolánica de las CV. Sin embargo, como veremos en el apartado III.2.5, el correcto tratamiento químico-físico de los datos analíticos, es a partir de las actividades iónicas, en vez de las concentraciones.

A. Factores de Concentración de la FAP

El volumen de agua de La solución de los poros no es constante a lo largo del tiempo de hidratación, disminuyendo bruscamente durante el período cinético de aceleración, debido a la masiva precipitación de las nuevas fases hidratadas (Taylor (1987)). Este cambio de volumen de la FAP influye en los datos de concentración de las especies iónicas, siendo necesario su corrección por medio de un factor de concentración. Los valores de concentración, así corregidos, permiten establecer el movimiento neto de los iones entre las **fases sólida** y acuosa, asegurando que las variaciones de las concentraciones iónicas no se deben a diluciones o concentraciones del agua libre contenida en los poros (disolvente), sino a procesos de **disolución-precipitación** de las nuevas fases hidratadas. Esto es particularmente útil para conocer la evolución de los porcentajes de **álcalis** del cemento disueltos en la FAP a lo largo del tiempo, y para determinar la capacidad de las CV como adsorbentes de dichos iones.

En las Tablas VIII y IX se muestran los valores de los factores de concentración, así como las concentraciones iónicas corregidas. Los factores han sido calculados según Diamond (1981). Primeramente, el agua libre residual se obtiene

a partir del agua combinada (pérdida de agua por calcinación de las muestras, previamente secadas en desecadores con gel de sílice, hasta 1000°C): en segundo lugar, el factor se calcula dividiendo el agua libre original (0.4 g por g de cemento o 40%) por el agua libre residual (diferencia entre el agua libre original y la correspondiente combinada) previamente determinada, y, finalmente, los valores de concenuación iónica directamente medidos en las FAP (Tablas VI y VII), se dividen por los factores correspondientes.

B. Porcentaje de Alcalis Solubiiados

El porcentaje de álcalis totales ($[Na^+]+[K^+]$) disueltos en la FAP se representan en la Fig. 33. Si el 100% de los álcalis del cemento y CV estuvieran disueltos, las concentraciones de $[Na^+]+[K^+]$ serían: 0.34 M para el 0%; 0.29 M para la CV-A-15%; 0.95 M para la CV-A-35%; 0.54 M para la CV-B-15%; **0.80M** para la CV-B-35%. Los porcentajes se calculan dividiendo las correspondientes concentraciones corregidas por el 100% de los álcalis de los materiales, antes mencionados.

Como se puede observar en la Fig. 33, a 1 **día** de hidratación, en el caso del cemento, se obtienen los valores más altos de porcentajes de **álcalis** disueltos en la FAP, que se mantienen hasta 7 días, a partir de los cuales comienza un brusco descenso debido a su **incorporación** en las fases sólidas. A partir de 28 días de **hidratación**, se va generando un “plateau” de estabilización.

En presencia de las CV, entre 1 y 7 días de hidratación, también se alcanzan, en general, los máximos porcentajes. A partir de este tiempo, comienza una disminución de los mismos, pero no tan acusada como en el caso del 0%. sino **más** gradual.

Es importante destacar, que la presencia de CV reduce, en general, el porcentaje de **álcalis** en la **FAP**, a todas las edades estudiadas, teniendo en cuenta el gran contenido, sobre todo en **K₂O**, de dichos materiales.

Tabla VI. **Caracterización Química** de la **PAP. CV-A. 100%** HB.

t	t	pH	[OH ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	Σ(-)	Σ(+)
	(días)		(M)						
0	1	12.8	0.13	0.089	0.012	0.16	0.063	0.31	0.25
	7	13.3	0.19	0.024	0.0036	0.16	0.080	0.24	0.25
	21	12.9	0.097	0.0032	0.0081	0.081	0.050	0.10	0.15
	28	12.9	0.092	0.0021	0.010	0.042	0.025	0.094	0.087
	56	12.9	0.070	0.0018	0.0078	0.037	0.021	0.074	0.074
	90	12.6	0.070	0.0013	0.0095	0.036	0.023	0.073	0.078
15	1	12.6	0.12	0.084	0.022	0.11	0.055	0.29	0.21
	7	13.3	0.22	0.019	0.0036	0.16	0.093	0.26	0.26
	21	13.0	0.11	0.0030	0.0024	0.061	0.045	0.12	0.11
	28	13.2	0.17	0.0073	0.0021	0.12	0.040	0.18	0.16
	56	13.1	0.13	0.0050	0.0080	0.088	0.031	0.14	0.14
	90	12.7	0.081	0.0021	0.0020	0.059	0.020	0.085	0.083
35	1	12.6	0.11	0.060	0.0094	0.087	0.044	0.23	0.15
	7	13.3	0.18	0.0086	0.0040	0.11	0.077	0.20	0.20
	21	13.1	0.12	0.0059	0.0020	0.082	0.047	0.13	0.13
	28	12.8	0.10	0.0032	0.0032	0.056	0.039	0.11	0.10
	56	12.9	0.14	0.0030	0.0018	0.073	0.034	0.15	0.11
	90	12.8	0.10	0.0029	0.0018	0.063	0.036	0.10	0.10

Tabla VII. caracterización **Química** de la **FAP**. CV-B. 100% HB.

t	pH	[OH ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	Σ(-)	Σ(+)	
(días)		(M)							
0	1	12.8	0.13	0.089	0.012	0.16	0.063	0.31	0.25
	7	13.3	0.19	0.024	0.0036	0.16	0.080	0.24	0.25
	21	12.9	0.097	0.0032	0.0081	0.081	0.050	0.10	0.15
	28	12.9	0.092	0.0021	0.010	0.042	0.025	0.10	0.09
	56	12.9	0.070	0.0018	0.0078	0.037	0.021	0.074	0.074
	90	12.6	0.070	0.0013	0.0095	0.036	0.023	0.073	0.078
15	1	12.9	0.12	0.080	0.015	0.24	0.052	0.28	0.32
	7	13.1	0.25	0.017	0.0046	0.24	0.068	0.28	0.32
	21	13.0	0.14	0.0045	0.0026	0.16	0.058	0.15	0.22
	28	12.8	0.13	0.0021	0.0029	0.13	0.022	0.13	0.16
	56	12.6	0.068	0.0016	0.0047	0.031	0.011	0.071	0.051
	90	12.6	0.064	0.0014	0.0020	0.06	0.013	0.067	0.077
35	1	12.8	0.20	0.052	0.014	0.20	0.038	0.30	0.27
	7	13.2	0.24	0.0012	0.0052	0.15	0.071	0.24	0.23
	21	13.1	0.18	5.7E-4	0.011	0.12	0.034	0.18	0.18
	28	12.9	0.15	5.0E-4	0.0041	0.10	0.031	0.15	0.14
	56	12.5	0.056	4.9E-4	0.0014	0.053	0.0080	0.057	0.064
	90	12.7	0.046	6.6E-4	trazas	0.045	0.0094	0.047	0.054

Tabla VIII. **Concentraciones** Corregidas de la PAP.
CV-A. 100% HE.

%	Tiempo	P.C.	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Ca ²⁺]	[OH ⁻]	[SO ₄ ²⁻]
	(días)		(M)				
0	1	1.3	0.050	0.13	0.0095	0.10	0.071
	7	1.4	0.058	0.12	0.0026	0.14	0.017
	21	1.5	0.033	0.054	0.0054	0.065	0.0021
	28	1.7	0.015	0.025	0.0059	0.054	0.0012
	56	1.7	0.012	0.022	0.0046	0.041	0.0011
	90	1.8	0.013	0.020	0.0053	0.039	7.2E-4
	15	1	1.2	0.046	0.092	0.018	0.10
7		1.6	0.058	0.10	0.0023	0.14	0.012
21		1.4	0.032	0.044	0.0017	0.079	0.0021
28		1.4	0.029	0.086	0.0015	0.12	0.0052
56		1.7	0.018	0.052	0.0047	0.076	0.0029
90		1.6	0.013	0.037	0.0013	0.051	0.0013
35	1	1.2	0.037	0.073	0.0078	0.092	0.050
	7	1.2	0.064	0.092	0.0033	0.15	0.0072
	21	1.3	0.036	0.063	0.0015	0.092	0.0045
	28	1.4	0.028	0.040	0.0023	0.071	0.0023
	56	1.4	0.024	0.052	0.0013	0.10	0.0021
	90	1.5	0.024	0.042	0.0012	0.067	0.0019

Tabla IX. Concentraciones Corregidas de la **PAP**.
CV-B. 100% HB.

%	Tiempo	F.C.	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Ca ²⁺]	[OH ⁻]	[SO ₄ ⁼]
	(días)		(M)				
0	1	1.3	0.050	0.13	0.0095	0.10	0.071
	7	1.4	0.058	0.12	0.0026	0.14	0.017
	21	1.5	0.033	0.054	0.0054	0.065	0.0021
	28	1.7	0.015	0.025	0.0059	0.054	0.0012
	56	1.7	0.012	0.022	0.0046	0.041	0.0011
	90	1.8	0.013	0.020	0.0053	0.039	7.2E-4
15	1	1.2	0.040	0.18	0.012	0.092	0.062
	7	1.4	0.048	0.17	0.0033	0.18	0.012
	21	1.4	0.041	0.11	0.0018	0.10	0.0032
	28	1.6	0.014	0.081	0.0018	0.081	0.0013
	56	1.7	0.0065	0.018	0.0028	0.040	0.0012
	90	1.9	0.0068	0.032	0.0010	0.034	8.4E-4
35	1	1.2	0.032	0.17	0.012	0.17	0.043
	7	1.4	0.051	0.11	0.0037	0.17	8.6E-4
	21	1.6	0.021	0.075	0.0069	0.11	3.6E-4
	28	1.4	0.022	0.071	0.0029	0.11	3.6E-4
	56	1.7	0.0047	0.031	8.23-4	0.033	2.9E-4
	90	1.6	0.0059	0.028	trazas	0.029	4.1E-4

Fig. 31. Composición **Química** de la FAP **versus** Tiempo.
CV-A. 100% **HR**.

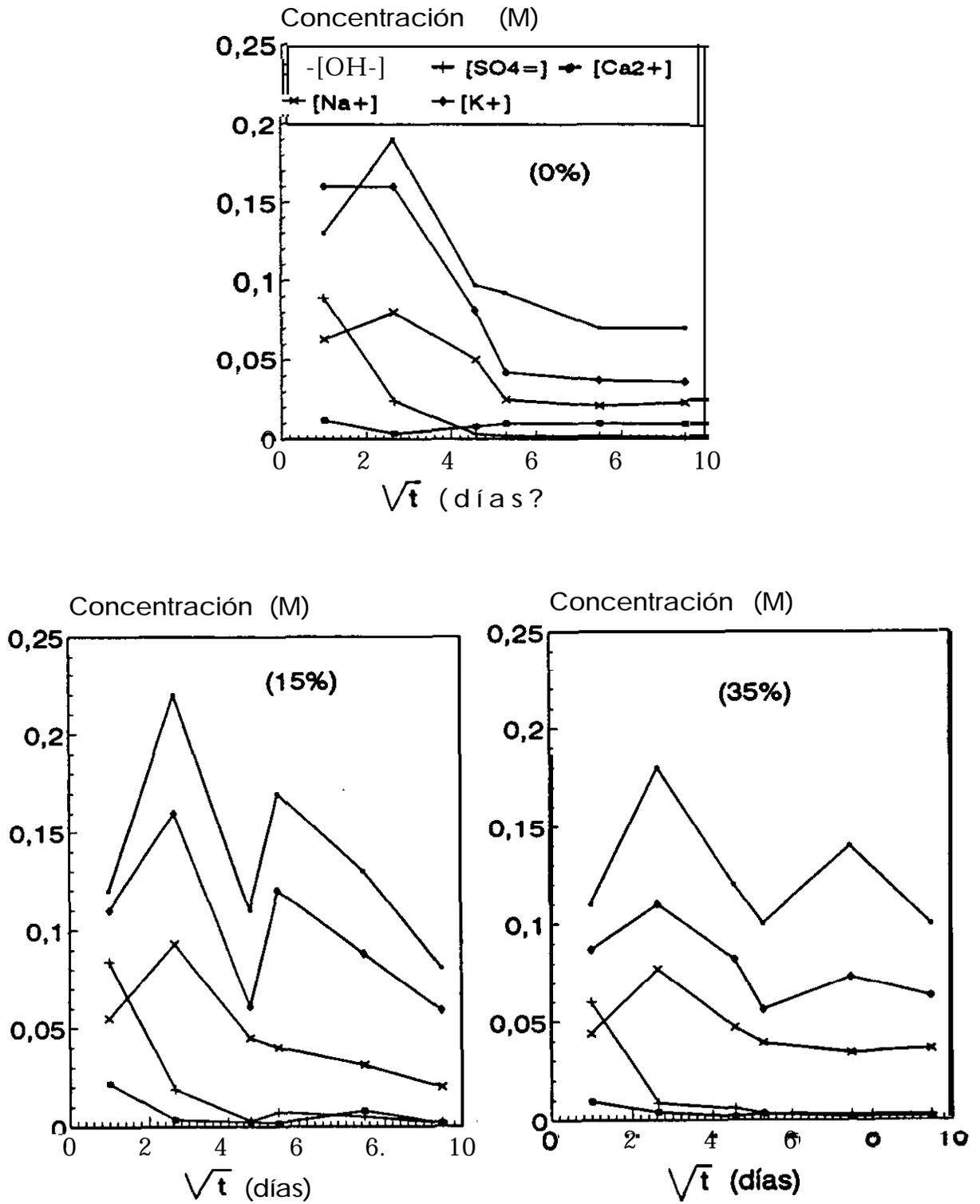


Fig. 32. Composición Química de la FAP versus Tiempo.
CV-B. 100% HI?.

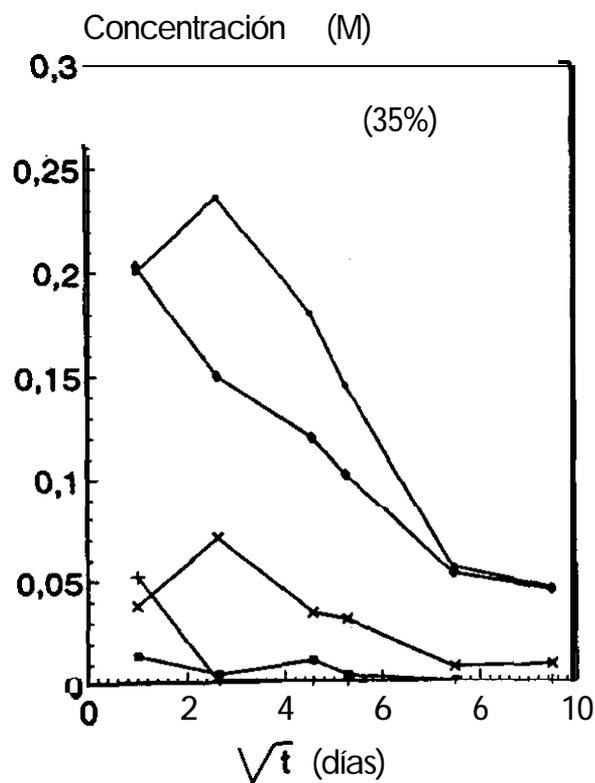
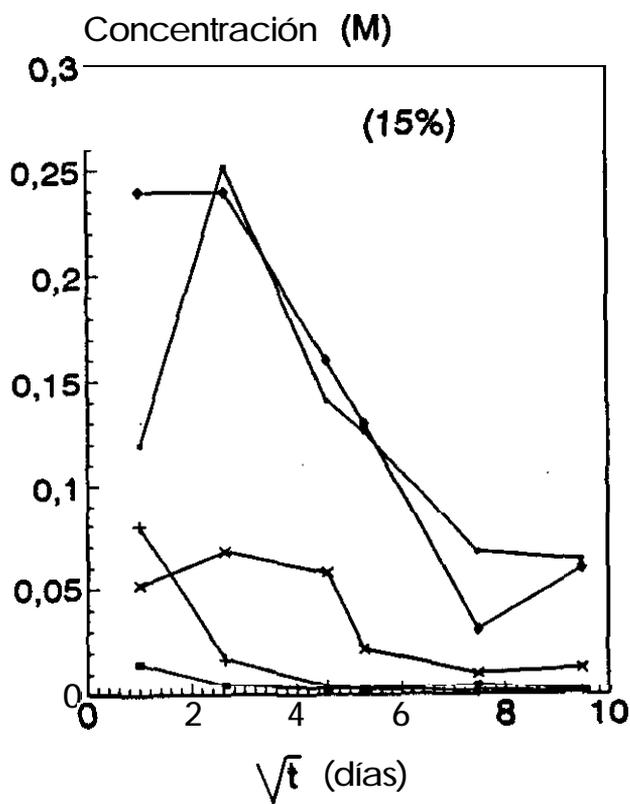
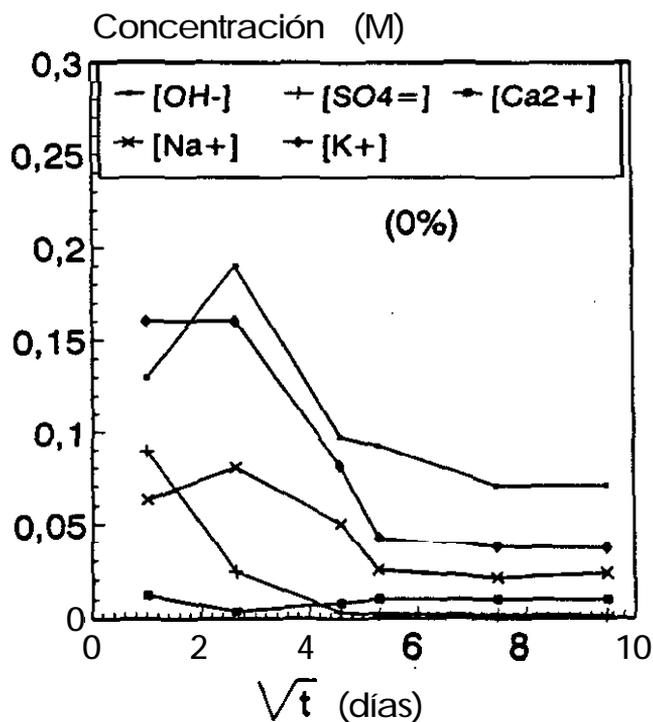
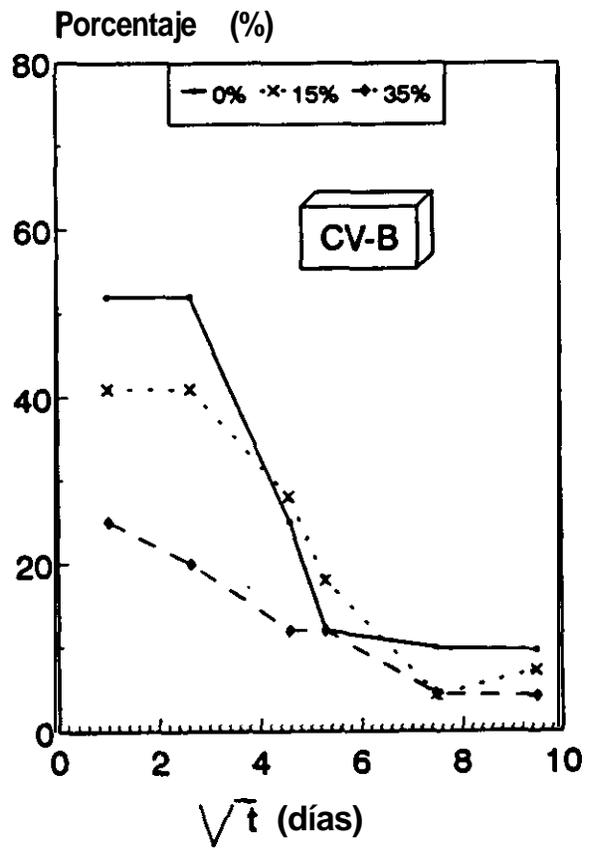
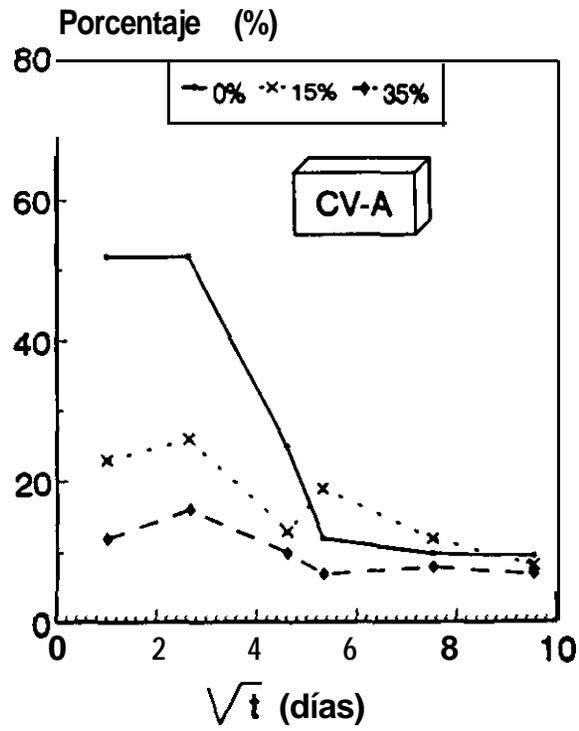


Fig. 33. Alcalis Totales
Disueltos en la FAP.
100% HR



III.2.5. Físico-Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP).

El interés que muestra el estudio físico-químico de la fase acuosa del cemento es múltiple. A edades tempranas de las reacciones de hidratación, las especies iónicas en disolución establecen diferentes equilibrios con las fases sólidas, regulando la cinética de dichas reacciones. Dicha cinética puede ser modificada en función de la naturaleza y concentración de las especies iónicas disueltas, con la consiguiente repercusión en el desarrollo de las resistencias mecánicas obtenidas.

Por otra parte, a edades avanzadas el equilibrio, que juega un papel fundamental, es el correspondiente a la solubilidad del Ca(OH)_2 o portlandita. Este compuesto, como ya se ha mencionado, es el más soluble dentro de las fases sólidas hidratadas y se le denomina reserva **alcalina**, pues a través de su disolución el contenido en iones OH^- de la fase acuosa está asegurado.

La disolución de la reserva **alcalina** viene regulada por el siguiente equilibrio **termodinámico** de solubilidad:



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2, \quad \text{p}K = 4.43 \quad [7]$$

A partir del cálculo de las constantes termodinámicas de dicho equilibrio, se puede deducir en cada caso específico, los factores de saturación (Fs) de la portlandita. Este dato es de gran utilidad, pues permite predecir la evolución de este compuesto: Si el factor de saturación es inferior a 1, la fase acuosa **admitirá más** iones Ca^{2+} y OH^- por lo que la portlandita tenderá a disolverse. Cuando se produce esta situación, se pueden plantear varias hipótesis para justificarla: (1) Se están produciendo reacciones colaterales que consumen iones Ca^{2+} y OH^- , (2) los **cristales** de portlandita no se pueden disolver, por estar cubiertos, por ejemplo, de alguna

capa de gel CSH que los proteja. Por el contrario, si el factor de saturación es superior a 1, los iones tenderán a precipitar con un aumento de portlandita en la fase sólida. Valores iguales a la unidad indican que se ha alcanzado un equilibrio entre FAP y fase sólida.

Cualquier reacción que involucre los iones OR y Ca^{2+} de la FAP, y de acuerdo con el principio de **Le Chatelier** (ley de acción de masas), tendrá repercusión en el equilibrio **termodinámico** del producto de solubilidad de la portlandita [6]. Por lo tanto el conocimiento de los factores de saturación (Fs) constituye una herramienta de gran utilidad para evaluar de una manera realista la estabilidad termodinámica del material, así como las posibles reacciones que le están interfiriendo.

Así por ejemplo, en el caso de las CV, la reacción que involucra iones Ca^{*+} y OR de la FAP es la reacción puzolánica [1]. De tal manera que los valores del factor de saturación podrían servir para evaluar dicha reactividad **puzolánica**.

Una de las principales dificultades que se plantean para el calculo de las constantes termodinámicas, en el caso de un **polielectrolito** de alta concentración, (alta fuerza iónica), como la FAP del cemento hidratado, es la **evaluación** de los coeficientes de actividad **iónica**, necesarios para transformar los datos de concentración iónica en actividades:

$$a = \gamma c \quad [8]$$

Diferentes modelos se han empleado para corregir las desviaciones entre las condiciones ideales (dilución infinita) en las que las constantes **termodinámicas** son dadas, y las reales (constantes aparentes). Entre estos métodos, el **más** usual es el **cálculo teórico** de los coeficientes de actividad a partir de diferentes modelos que se dan a continuación:

(1) Ecuación ampliada de Debye-Hückel aplicada por **Bailey** y Hampson

(1982) y Gartner y col. (1985), a la fase acuosa del silicato **tricálcico**.

(2) Modelo de Gibbs-Duhem aplicada por Fujii y Kondo (1981) y Gartner y Jennings (1987).

(3) Los diagramas aproximados de Ringbom, aplicado por Moragues y col. (1987) (1988). a disoluciones sintéticas que simulan la FAP.

(4) Modelo de Greenberg-Copeland (1960), valido para fuerzas iónicas < 0.2 , que fué aplicado por Diamond (1975) al caso concreto de la FAP de pastas de cemento Portland hidratado.

(5) Modelo de Bromley (1973), valido para valores de fuerzas iónicas $I=6$, aplicado por Weiping (1992) a datos de FAP de diferentes pastas de cemento Portland hidratado.

(6) Modelo de **Pitzer-Mayorga (1974)**, valido hasta valores de $I= 0.40$, aplicado por Weiping (1992).

En el presente trabajo, se ha empleado un modelo empírico para el calculo de los coeficientes de actividad, (Moragues y col. (1990) y Lorenzo (1990)). **cuyo** desarrollo se detalla a continuación.

A. Cálculo de los Coeficientes de Actividad Global (γ_{\pm})

Como parámetro experimental de partida, se emplea la conductividad específica (σ) a **25°C** de cada FAP extraída. (Tablas X y XI).

La conductividad específica es un parámetro que nos da información de la movilidad real de las especies iónicas en la matriz que las contiene. Por otra parte, y dado el carácter vectorial atribuido a los iones, es posible calcular la conductividad

equivalente a dilución infinita ($I = 0$) de una mezcla de iones, donde no existen interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente, (Bockris and Reddy (1970)):

$$\Sigma \Lambda_{oi} = \Lambda_{o1} + \Lambda_{o2} + \dots + \Lambda_{oi} \quad [9]$$

A medida que nos desviamos de las condiciones ideales, la actividad o movilidad de los iones disminuye debido a dichas interacciones en las que además de la concentración, existen factores a tener en cuenta como la carga y el tamaño de la esfera iónica solvatada. A concentraciones muy elevadas, los coeficientes de actividad pueden ser superiores a 1 (Burriel y col. (1992)).

Así pues, la relación entre la conductividad específica medida y el sumatorio de la conductividad equivalente iónica **total** ($\Sigma C_{eqi} \Lambda_{oi}$), **dará** la desviación entre las interacciones **iónicas** reales e ideales, es decir el factor de actividad global (γ_{\pm}):

$$\gamma_{\pm} = \frac{\sigma}{\Sigma C_{eqi} \Lambda_{oi}} \quad [10]$$

Una vez calculados los distintos coeficientes de actividad globales, se introducen en las constantes aparentes para la obtención de las constantes termodinámicas:

$$K_{s,ap} = [Ca^{*'}] [OH']^2 \quad [11]$$

$$K_{s,t} = \gamma_{\pm} [Ca^{2+}] \gamma_{\pm}^2 [OR]'' \quad [12]$$

El valor tomado de referencia para la constante termodinámica del equilibrio de solubilidad de la **portlandita** ha sido: $K_s = 3.7 \times 10^{-5}$ (Bockris (1970)), en el que se considera el contenido total del ion Ca^{2+} presente (complejado $CaOH^+$ y libre Ca^{2+}). En el caso del ion OH^- , se ha tomado el valor de actividad a partir del pH.

En las Tablas X y XI se recogen todos los datos del estudio Químico-Físico de las FAP para las CV-A y CV-B respectivamente.

B. Conductividad Específica.

En la Fig. 34 se representan los perfiles cinéticos de las reacciones de hidratación, a través de los datos de conductividad específica de la FAP.

Se consideró de interés hacer este seguimiento, pues como veremos a continuación, este **parámetro** nos da bastante información de los cambios químicos experimentados en la FAP, como consecuencia de las reacciones de hidratación.

Este parámetro ha sido empleado en la actualidad por diferentes autores, Calleja (1952) (1953), Tamas y col. (1982) (1987). McCarter (1985), Perez-Pena y col. (1986). Farkas (1987), para evaluar **las reacciones** de hidratación y sus posibles alteraciones. Sin embargo, las interpretaciones de los resultados a veces no son las correctas ya que las medidas de conductividad engloban a todos los iones y sus interferencias en la matriz que los contiene, siendo muy difícil establecer las correctas relaciones causa-efecto.

Si comparamos la Fig. 34 con las Figs. 31 y 32, se puede observar una gran similitud entre los **perfiles** de concentración iónica de los iones OR, K^+ y Na^+ y los correspondientes de conductividad.

Dado que la mayor contribución iónica a la conductividad la aporta el ion OH^- , con un valor de conductividad equivalente a dilución **infinita** de $198.5 \Omega^{-1}.cm^2$, se consideró interesante correlacionar ambos parámetros: **conductividad-concentración** de OK .

Como se puede ver en la Fig. 35, se obtiene una correlación lineal directa, a bajos valores de fuerza iónica:

$$\sigma = 199 [\text{OH}^-] \quad r = 0.97 \quad [13]$$

donde el valor de la pendiente es bastante cercano a Λ_0 del ion OH⁻.

C. Factores de Saturación de la Portlandita (Fs)

Respecto a los factores de saturación de la portlandita, en general, a 1 día de hidratación la FAP se encuentra por debajo de la saturación @saturada); a los 7 días se alcanza un máximo, estando de 2 a 3 veces por encima de la saturación (sobre-saturada). A partir de 7 días, los factores son tanto más **pequeños** a 1 cuanto mayor es el porcentaje de adición.

De este comportamiento y a la vista de los resultados globales sobre la reacción de hidratación expuesta en los apartados anteriores, la sobre-saturación a los 7 días, claramente, puede atribuirse a un mayor grado de reacción de hidratación, con generación de iones **Ca²⁺** y OH⁻ que pasarían a la fase acuosa, precipitando a continuación como portlandita.

De esta manera, con el paso del tiempo, en el caso del cemento (**0%**), a los 21 y 28 días, se llega a situaciones cercanas **al** equilibrio. A los 90 días el valor tan bajo del factor (0.3) podría ser debido a una **carbonatación** de la muestra o **insolubilización** de los cristales de portlandita.

En presencia de las cenizas, y **más** claramente en el caso de la mezcla de **35 %**, los factores de saturación, a partir de 7 6 21 días, son muy inferiores a 1, indicando la actividad **puzolánica** de estos materiales, que transcurriría vía FAP y no vía **topotáctica**.

Tabla X. Caracterización Físico-Química de la PAP.
CV-A. 100%HR.

t	Tiempo	I	$\sigma (\times 10^{-3})$	$\gamma \pm$	$ \text{OH}^- $	$ \text{Ca}^{2+} $	$K_{s,ap}$	$K_{s,t}$	P_f
	(días)	(M)	($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)				($\times 10^{-5}$)	($\times 10^{-5}$)	
0	1	0.38	35	0.62	0.063	0.0074	20	2.9	0.78
	7	0.27	41	0.71	0.20	0.0026	13	10	2.7
	21	0.14	20	0.68	0.079	0.0055	7.6	3.4	0.92
	28	0.10	17	0.72	0.079	0.0072	8.5	4.5	1.2
	56	0.09	11	0.60	0.079	0.0047	3.8	2.9	0.78
	90	0.09	13	0.70	0.040	0.0067	4.7	1.1	0.30
15	1	0.35	30	0.60	0.040	0.013	32	2.1	0.57
	7	0.28	44	0.69	0.20	0.0025	17	10	2.7
	21	0.12	22	0.69	0.10	0.0017	2.9	1.7	0.46
	28	0.18	35	0.77	0.16	0.0016	6.1	4.1	1.1
	56	0.15	28	0.79	0.13	0.0063	14	11	3.0
	90	0.09	17	0.78	0.050	0.0016	1.3	0.40	0.11
35	1	0.26	27	0.67	0.040	0.0063	11	1.0	0.27
	7	0.21	35	0.71	0.20	0.0028	13	11	3.0
	21	0.14	28	0.78	0.13	0.0016	2.9	2.7	0.73
	28	0.11	22	0.81	0.063	0.0026	3.2	1.0	0.27
	56	0.13	27	0.75	0.079	0.0014	3.5	0.87	0.24
	90	0.11	23	0.83	0.063	0.0015	1.8	0.60	0.16

Tabla XI. Caracterización **Físico-Química** de la PAP.
CV-R. **100%** HR.

Tiempo (días)	I (M)	σ ($\times 10^{-3}$) ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ¹	$\gamma \pm$	$ \text{OH}^- $	$ \text{Ca}^{2+} $	$K_{s.ap.}$ ($\times 10^{-5}$)	$K_{s.t.}$ ($\times 10^{-5}$)	F_s	
0	1	0.38	35	0.62	0.063	0.0074	20	2.9	0.78
	7	0.27	41	0.71	0.20	0.0026	13	10	2.7
	21	0.14	20	0.68	0.079	0.0055	7.6	3.4	0.92
	28	0.10	18	0.72	0.079	0.0072	8.5	4.5	1.2
	56	0.087	11	0.60	0.079	0.0047	3.8	2.9	0.78
	90	0.086	13	0.70	0.040	0.0066	4.7	1.1	0.30
15	1	0.40	29	0.48	0.079	0.0072	22	4.5	1.2
	7	0.32	47	0.63	0.13	0.0029	29	4.9	1.3
	21	0.19	26	0.59	0.10	0.0015	5.1	1.5	0.41
	28	0.15	23	0.63	0.063	0.0018	4.9	0.71	0.19
	56	0.067	14	0.81	0.040	0.0038	2.2	0.61	0.17
	90	0.075	12	0.67	0.040	0.0013	0.82	0.21	0.057
35	1	0.35	24	0.37	0.063	0.0052	56	2.1	0.57
	7	0.33	42	0.61	0.16	0.0032	30	8.2	2.2
	21	0.19	33	0.69	0.13	0.0076	36	13	3.5
	28	0.15	27	0.71	0.079	0.0029	8.0	1.8	0.49
	56	0.062	11	0.68	0.032	0.0010	0.44	0.10	0.027
	90	0.051	11	0.81	0.050	trazas	-	-	-

Fig. 34. Conductividad versus Tiempo
100% HR

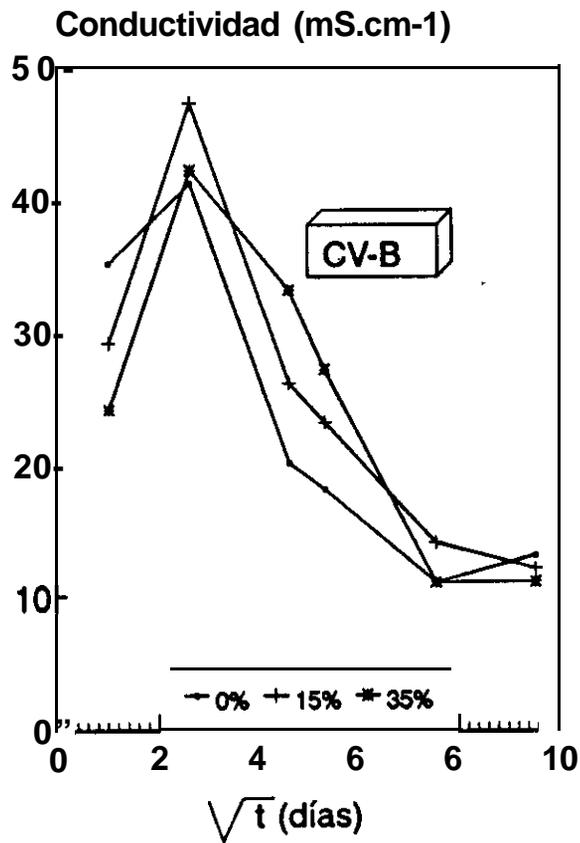
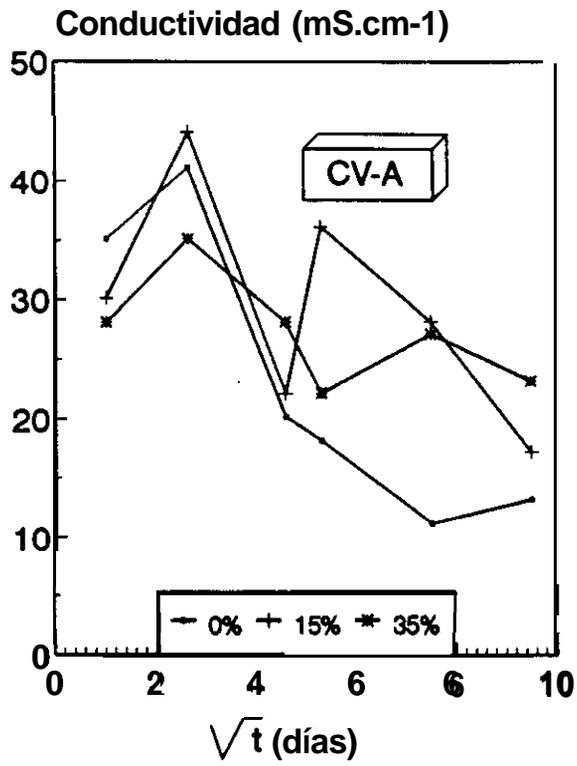
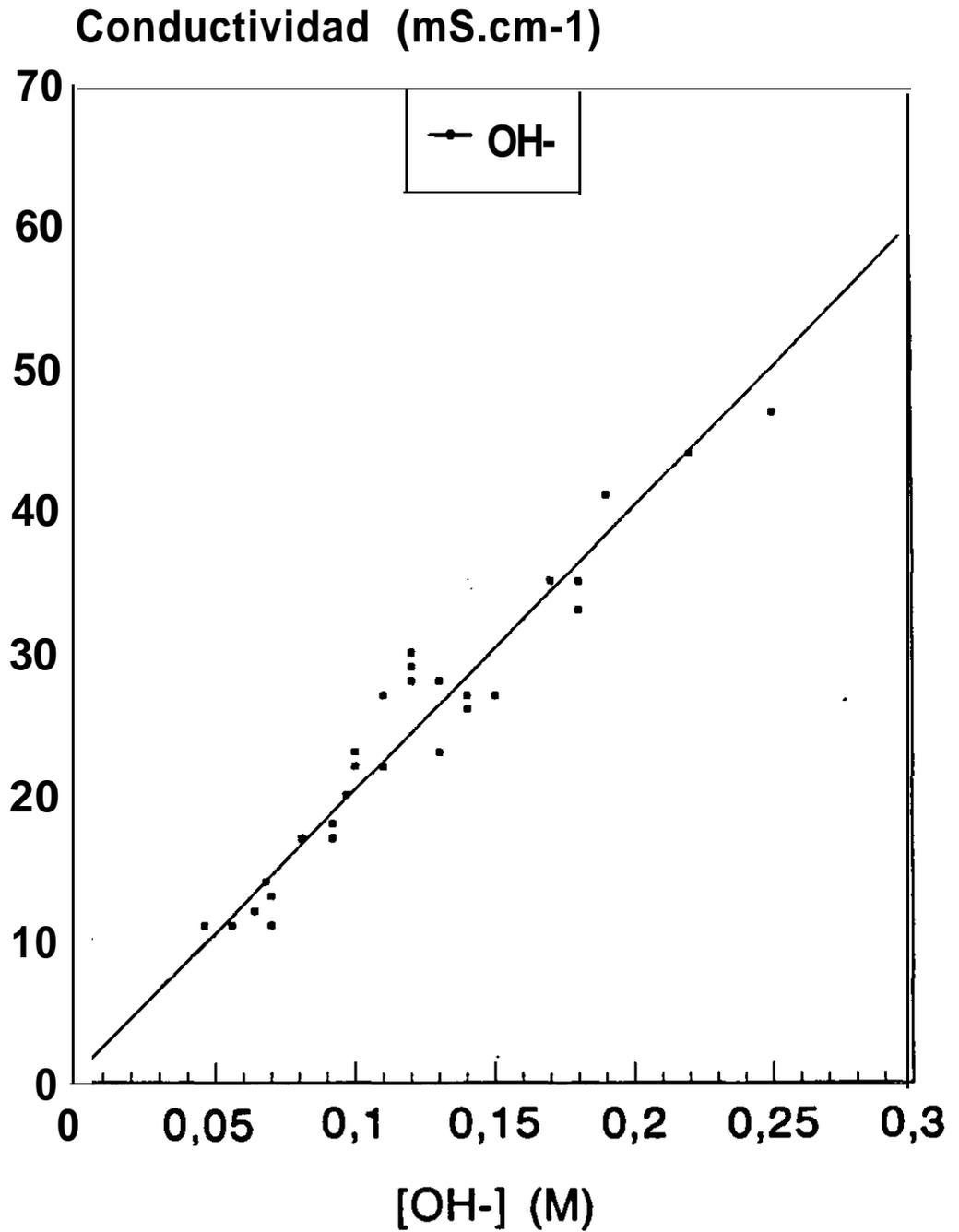


Fig. 35. Conductividad versus OH-.
100% HR. 0%, CV-A y CV-B.



III.3 Durabilidad en los Medios Ambientales:

Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$.

Cambios Microestructurales

Para este estudio, como se dijo anteriormente, se ha seguido la metodología de trabajo del ensayo de Köch-Steinegger, explicada en el apartado I.2. En este ensayo se evalúa la durabilidad de los materiales en estudio, a través de los cambios relativos de resistencia mecánica de las muestras expuestas en los medios ambientales, que se comparan con los valores correspondientes obtenidos en agua.

Para poder establecer las relaciones entre los cambios microestructurales y la propiedad mecánica medida, se ha hecho además, un estudio de caracterización del material, siguiendo la metodología empleada en el Capítulo II.

III.3.1 Caracterización Estructural de las Fases Sólidas.

A. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de las muestras en los diferentes medios estudiados: Agua, Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, se recogen en las Figs. 36-41.

Se han representado únicamente los datos a 90 días de exposición (la edad mayor), donde mejor se pueden apreciar las modificaciones estructurales introducidas por los iones: Na^+ , SO_4^{2-} y Cl^- .

Respecto a los resultados obtenidos bajo agua, (Figs. 36 y 37), correspondientes a la CV-A y CV-B respectivamente, la única variación apreciable introducida por la presencia de las CV en una proporción del 35%, es la formación de un aluminato cálcico hidratado, (C_4AH_x), ficha JCPDS nº 2-77, (Figs. 36 y 37 (c)).

En las muestras sumergidas en Na_2SO_4 (Figs. 38 y 39), y en presencia de las CV, se observa un ligero aumento de la intensidad de los picos correspondientes a la etringita (AF).

Si el medio de exposición es la mezcla $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, (Figs. 40 y 41), se observa claramente, por una parte un aumento de la intensidad de los picos de la etringita, en presencia de las CV, y por otra parte, la formación de un nuevo compuesto correspondiente a un cloro-aluminato cálcico hidratado ($\text{C}_4\text{AlCl}_2\text{H}_{10}$) denominado sal de Friedel (Ficha JCPDS nº 19-202). Las intensidades de los picos de este compuesto, aumentan en presencia de las CV y sobre todo de la CV-B (Fig. 41 (c)).

Es de destacar que en el caso del cemento solo (0%), (Figs. 40 y 41 (a)), no se observa la formación de sal de Friedel.

A la vista de estos resultados, se pueden deducir varias hipótesis de comportamiento.

En primer lugar, la formación del aluminato cálcico hidratado (C_4AH_7), observado en las Figs. 36 y 37 (c) en el caso de la CV-35%, podría ser el resultado de la reacción puzolánica de la parte aluminica de las CV.

El ligero aumento de etringita observado en las Figs. 38 y 39 (c), correspondientes a las muestras sumergidas en Na_2SO_4 , podría interpretarse como el resultado de la penetración del ion $\text{SO}_4^{=}$, activación de la reacción puzolánica, y combinación posterior de los sulfatos con los geles aluminicos generados en la mencionada reacción puzolánica.

Todo este proceso se ve más claramente en las Figs. 40 y 41, correspondientes a las muestras sumergidas en $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. En este caso, además de un aumento de la etringita con la proporción de la ceniza, se observa la formación

de sal de Friedel, resultado de la penetración del ion Cl^- , activación de la reacción puzolánica, en mayor grado en el caso de la CV-B (Fig. 41), y combinación posterior de los cloruros con los geles alumínicos generados para dar lugar a la sal de Friedel.

Resumiendo, parece ser que la reacción puzolánica se activa en los medios estudiados, por lo menos la reacción que tiene lugar a través de la parte alumínica de las CV, y que ha podido ser detectada por esta técnica de DRX. Esto no quiere decir que a su vez, la parte silíceo de las CV, también se active en estos medios, pero dado el carácter de gel de los compuestos resultantes, no pueden ser identificados por esta técnica.

Una manera de verificar estas hipótesis de comportamiento, sería a través de la evaluación del contenido de portlandita y agua de gel de dichas muestras.

Si el contenido en portlandita baja en las muestras expuestas en estos medios, sería indicativo de una activación puzolánica que daría lugar, por otra parte, a un aumento de agua de gel.

A continuación se pasa a describir los resultados obtenidos en este sentido, por Análisis Térmico.

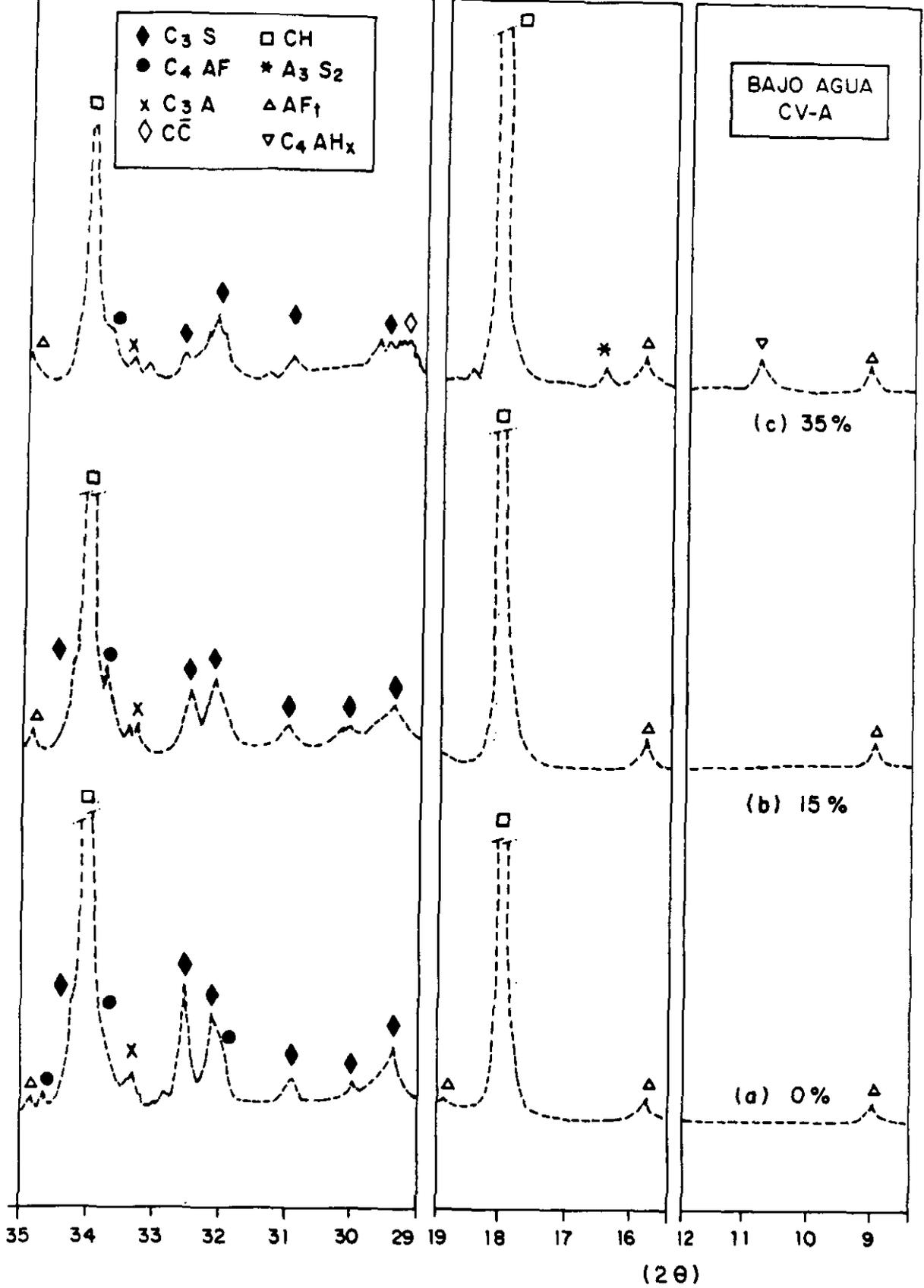


Fig. 36. Difractogramas de las Muestras a 90 días de Exposición.

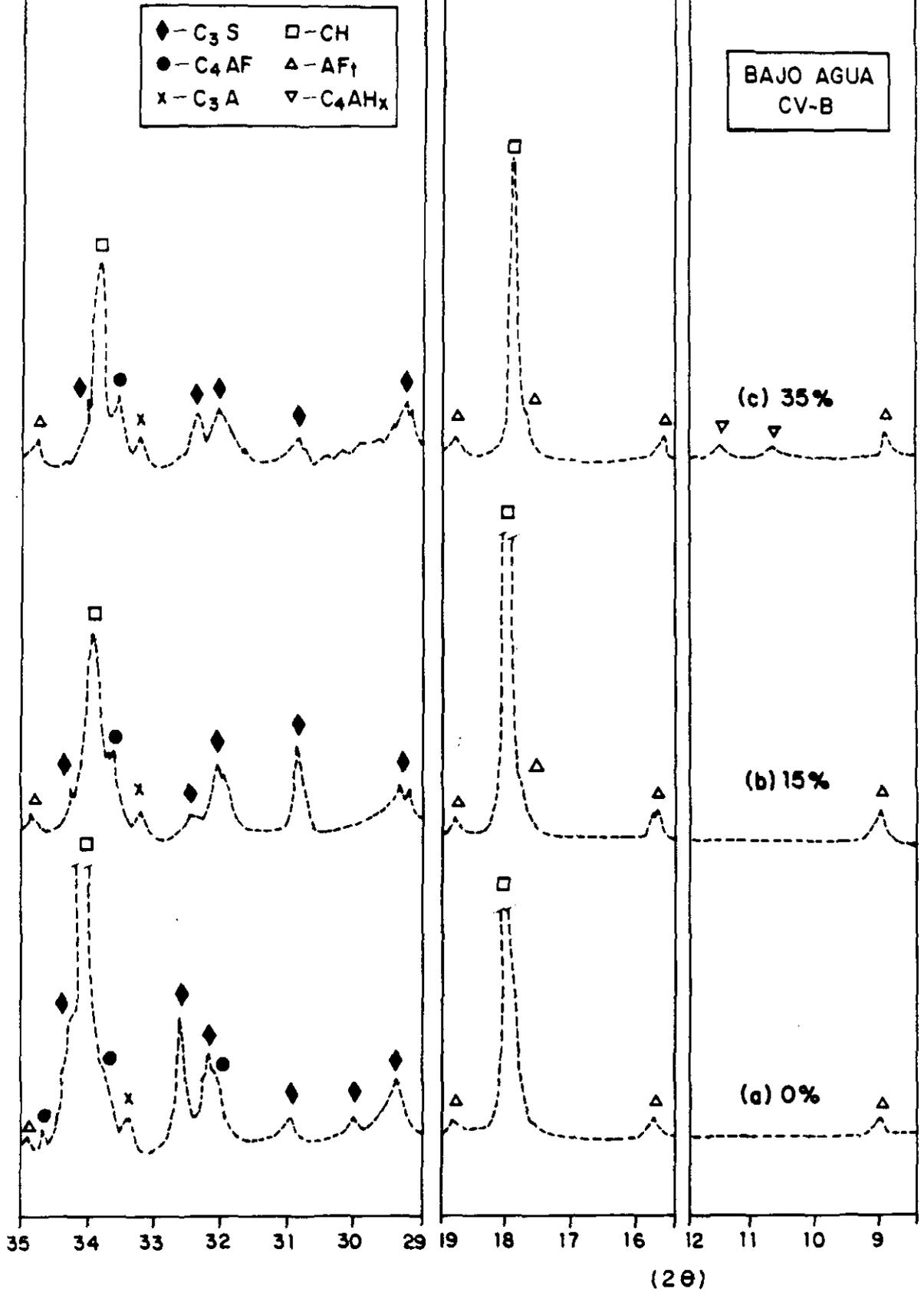


Fig. 37. Difractogramas de las Muestras a 90 días de Exposición.

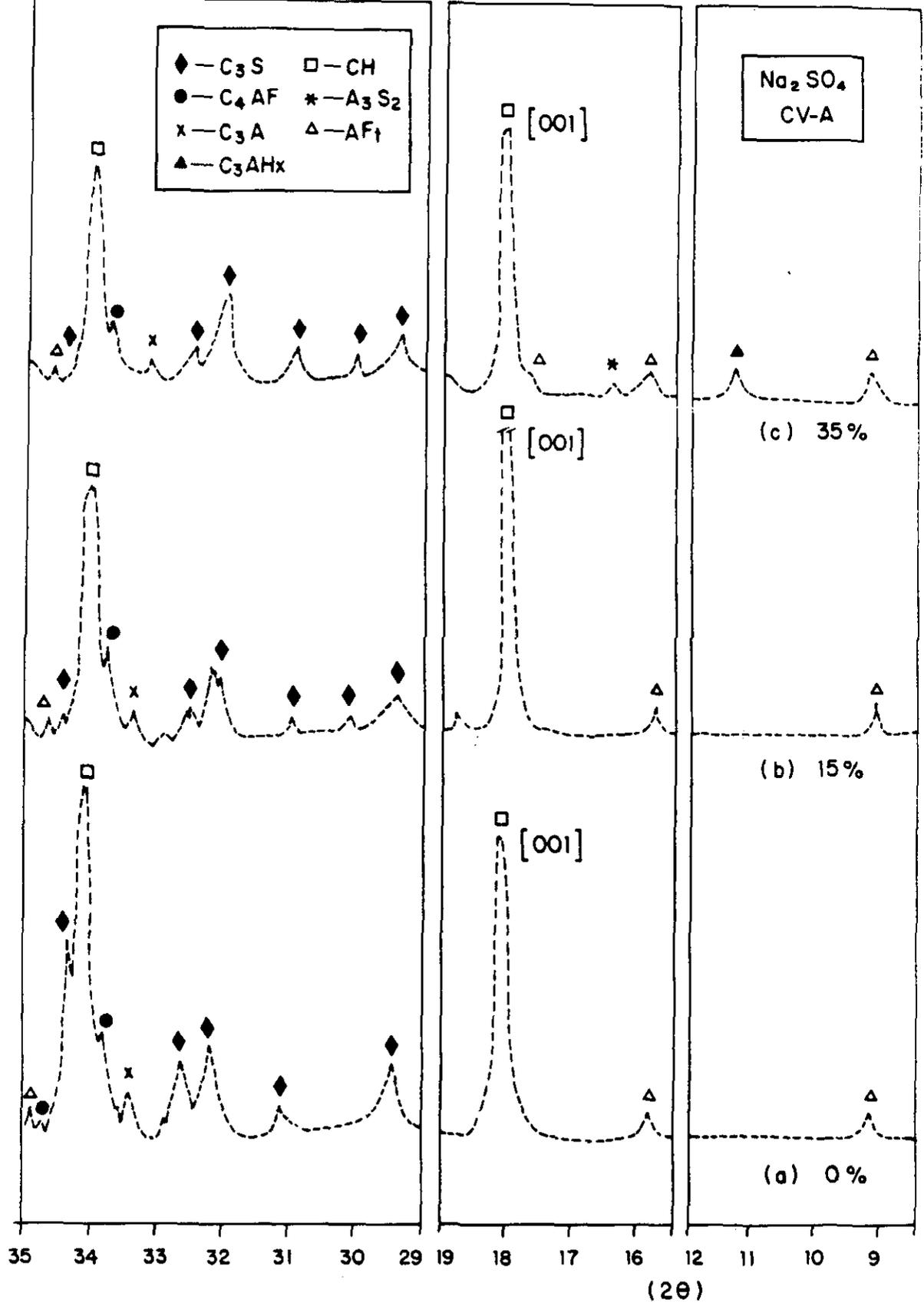


Fig. 38. Difractogramas de las Muestras a 90 días de Exposición.

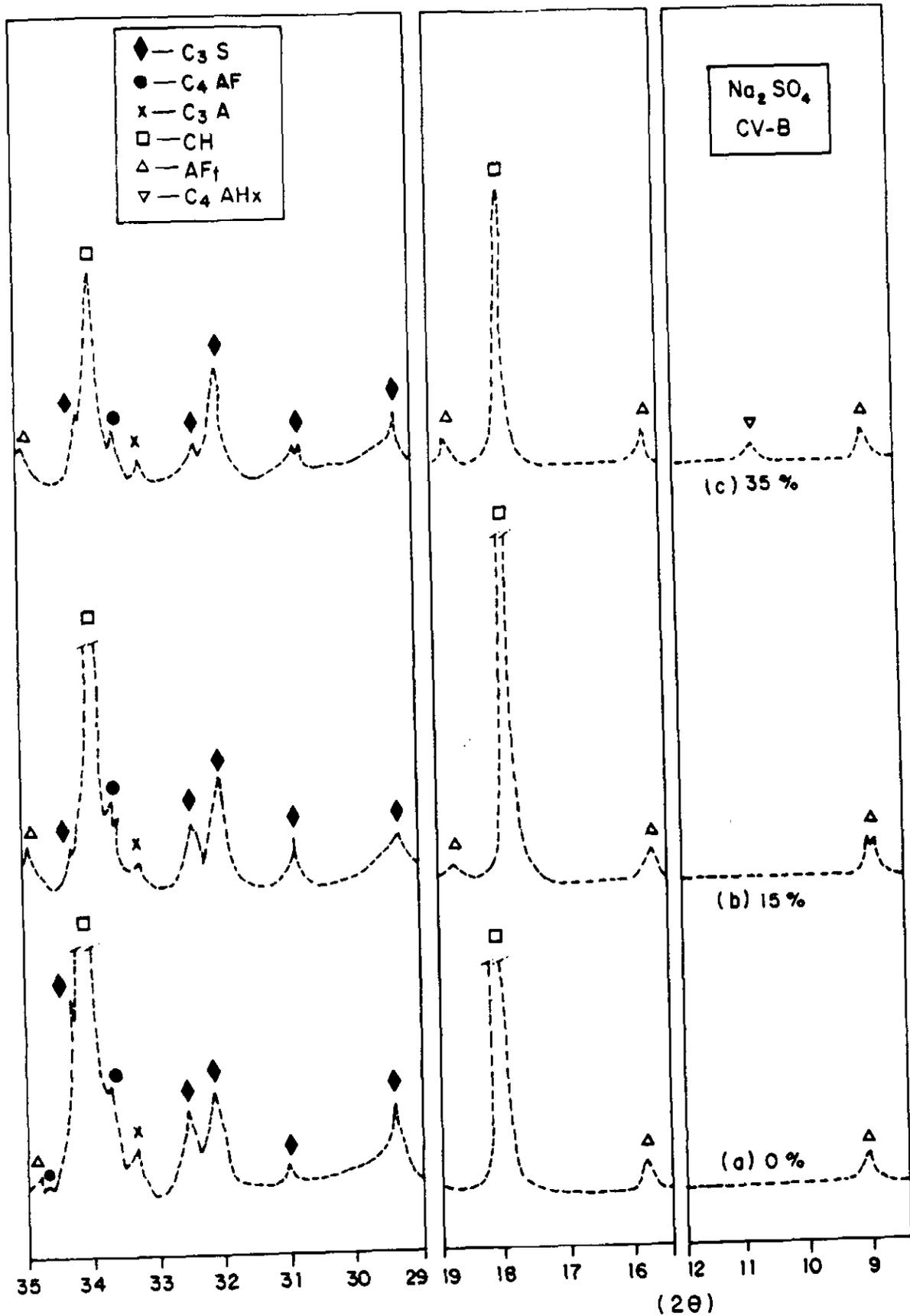


Fig. 39. Difractogramas de las Muestras a 90 días de Exposición.

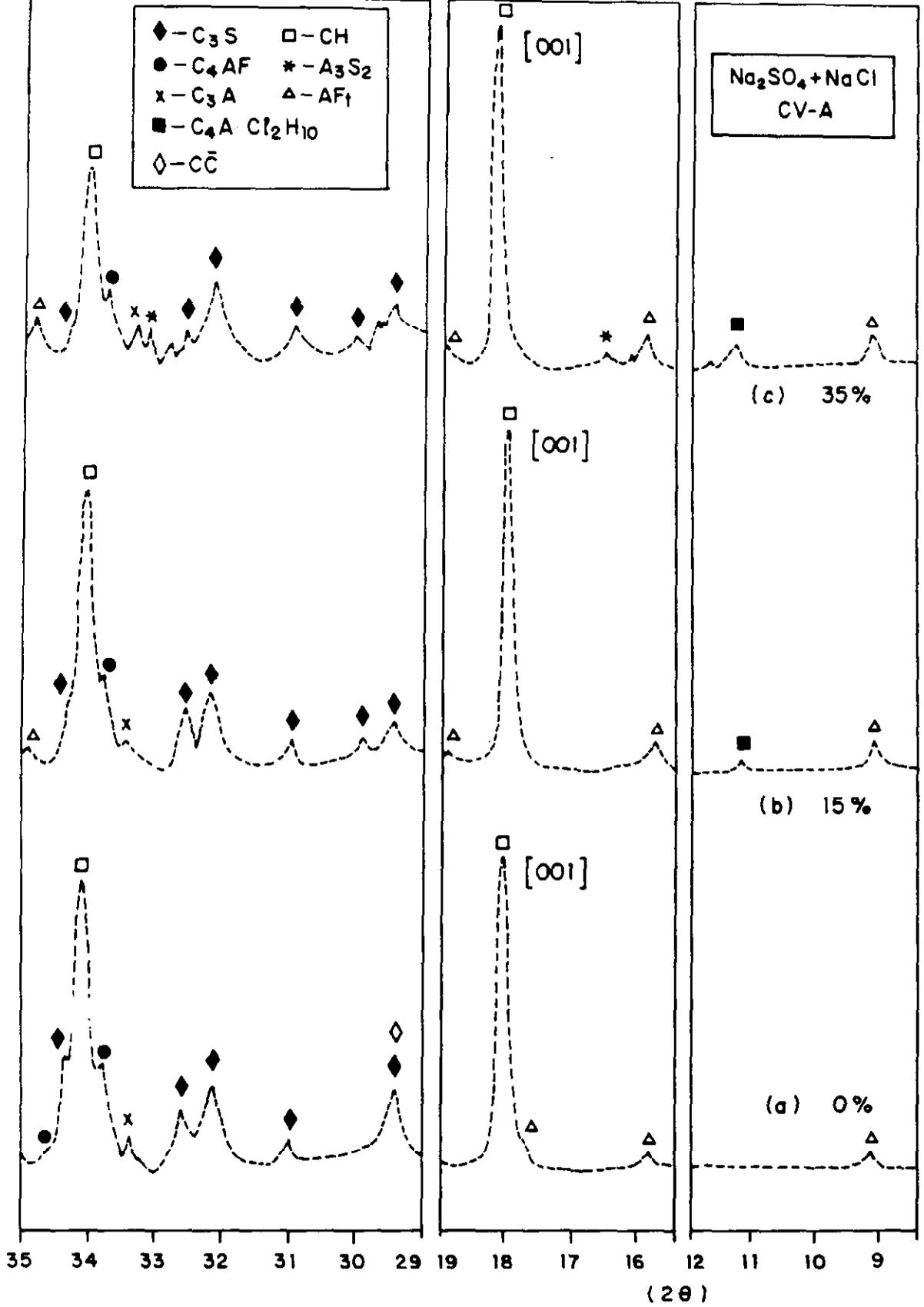


Fig. 40. Difractogramas de las Muestras a 90 días de Exposición.

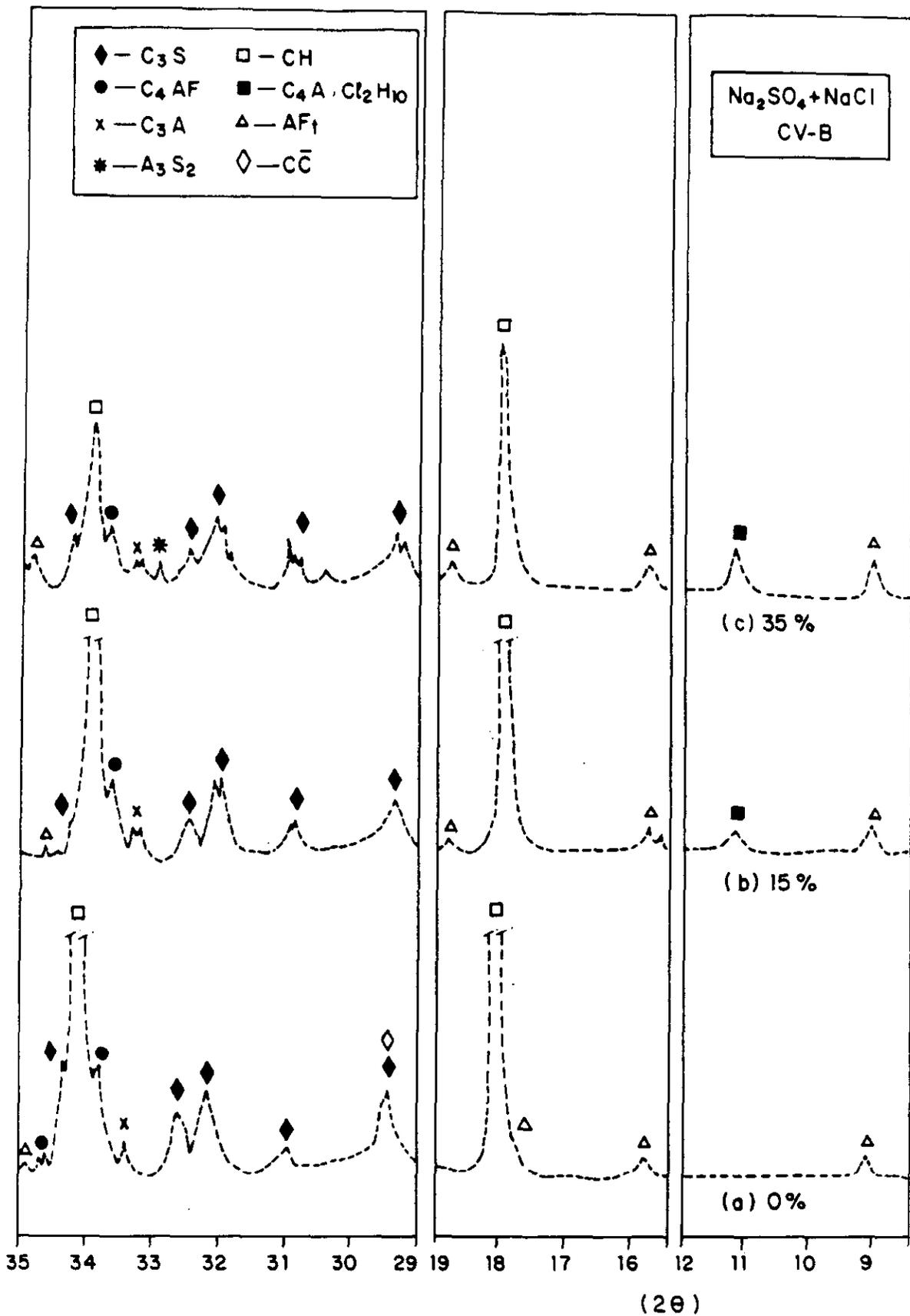


Fig. 41. Difractogramas de las Muestras a 90 días de Exposición.

B. Análisis Térmico (TG y ATD)

Los datos de interés obtenidos por termogravimetría, se representan en la Fig. 42 para el contenido de portlandita y Fig. 43 para el contenido en agua de gel, en los tres medios estudiados.

Este estudio sólo se ha realizado con la CV-B-35%, pues este material mostraba por DRX el comportamiento más claro, en cuanto a las hipótesis planteadas.

Los puntos obtenidos a 0 días representan los valores de las muestras curadas a 21 días bajo agua.

En el caso del contenido en portlandita (Fig.42), se observa una disminución con el tiempo, más acusada en el medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$. Hay que destacar una inflexión netamente marcada a 56 días, donde el contenido en portlandita baja a 0%, en el caso del medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, comenzando a subir posteriormente.

En el caso del agua de gel (Fig. 43), se observa, por el contrario, un aumento de su contenido con el tiempo, siendo en general superior en el medio $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Del estudio de estas Figuras y enlazando con las hipótesis de comportamiento de los materiales en los diferentes medios antes citados, se podría concluir que, efectivamente, la actividad puzolánica se activa en presencia de los iones estudiados, tanto más en la mezcla iónica $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Esta actividad puzolánica, por una parte, consume portlandita, de ahí el descenso brusco de la misma con el tiempo, que llega a desaparecer totalmente a los 56 días en el medio $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. El posterior aumento de la misma, se interpreta

como una hidratación del resto del cemento anhidro, provocada precisamente por la desaparición de la portlandita antes mencionada.

Esta activación de la reacción puzolánica a niveles microestructurales, debería traducirse en una densificación del material, que sería menos poroso, es decir, más compacto. Estas modificaciones microestructurales se estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido, cuyos resultados se dan a continuación.

Fig. 42. Portlandita versus Tiempo.
CV-B-35%.

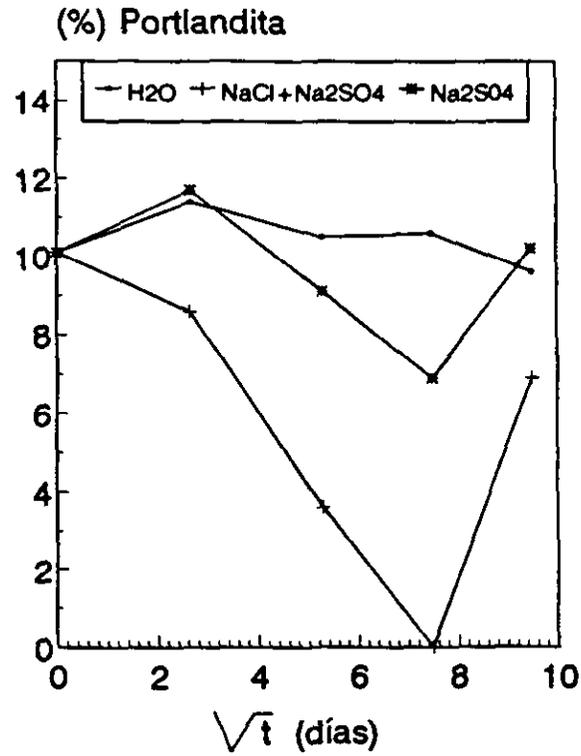
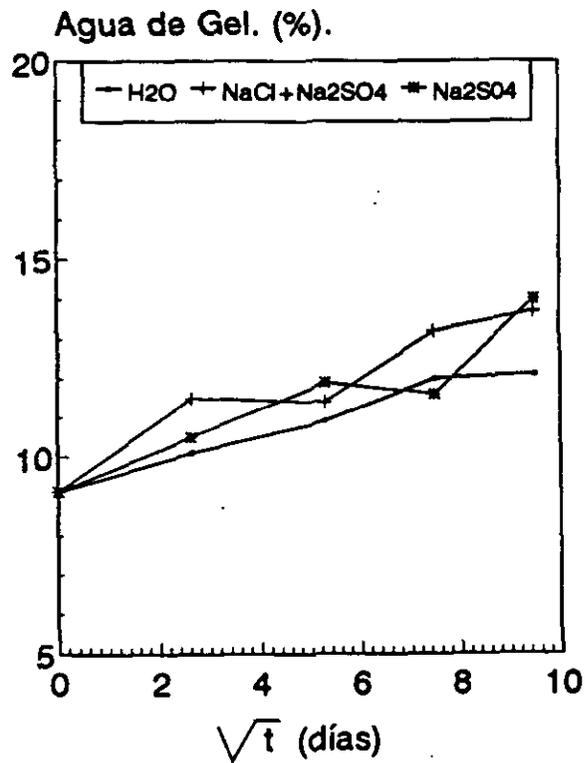


Fig. 43. Agua de Gel versus Tiempo.
CV-B-35%.



C. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En las Figs. 44-52 se recogen las microfotografías de las diferentes muestras sometidas a la acción de los medios estudiados.

Las modificaciones microestructurales más relevantes son las siguientes:

- Las partículas esféricas de las cenizas aparecen más degradadas e integradas en el resto de la microestructura, como resultado de la activación de la reacción puzolánica en los medios Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$. (Ver Figs. 48(b), 49(a), 51(a) y 52).

- El interior de las esferas huecas de las CV aparece relleno de placas de portlandita. (Ver Fig. 52 (b)).

- Parece que el grado de orientación de las placas de portlandita, aumenta en los medios Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$; concretamente se observa una orientación de los planos [001] perpendicular a la superficie de las esferas. (Ver Figs. 46(a), 48(b), 51(a) y 52(c)).

- Las partículas de etringita muestran una morfología acicular y crecen en los espacios porosos, rellenándolos. (Ver Figs. 48(c), 49(b), 50(a), 51(c y d) y 52(c)).

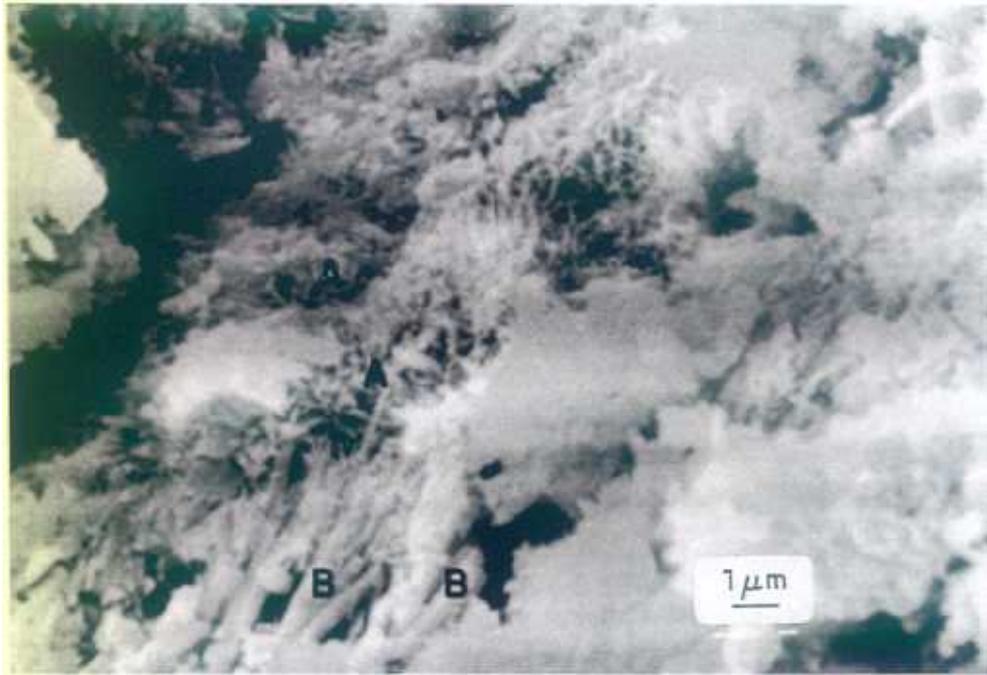
- La adherencia de las partículas de las CV aumenta claramente en los medios Na_2SO_4 y $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. (Ver Figs. 48(b), 49(a), 51(a) y 52(a y b)).

- Finalmente se destaca que el compuesto denominado sal de Friedel, no se ha podido diferenciar por esta técnica.

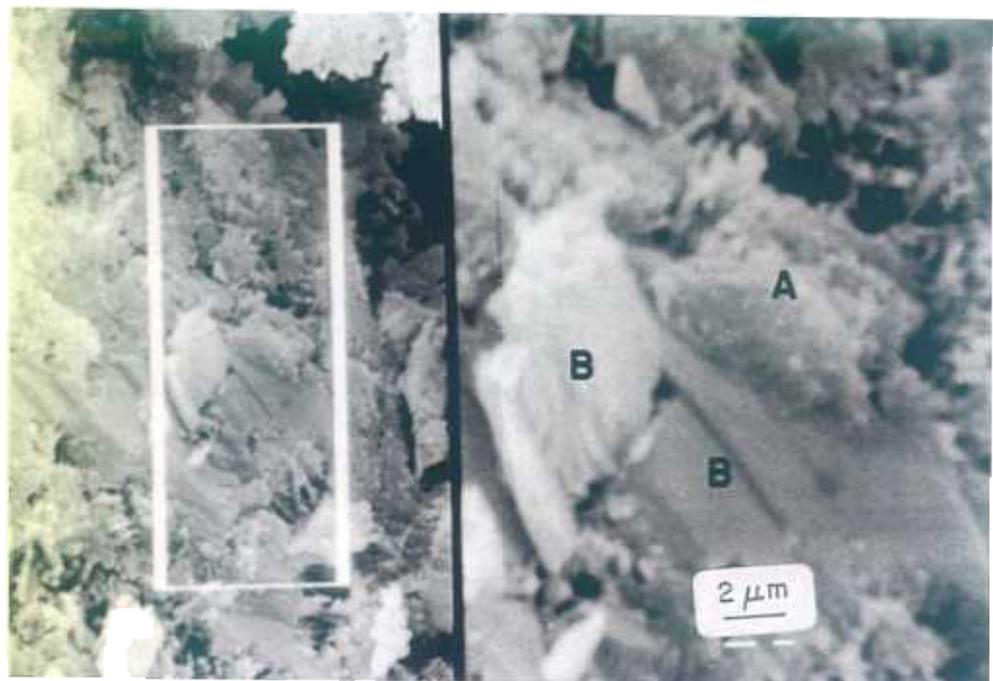
Normalmente, los compuestos sólidos en estos materiales, contienen mezclas

de otros iones, que pueden incluso sustituir puntos catiónicos o aniónicos en la red cristalina.

Por otra parte, al hacer el estudio semicuantitativo EDX, con la microsonda es difícil pinchar en cristales aislados, contribuyendo todo ello a una mayor complejidad del estudio de caracterización de fases en este tipo de materiales tan heterogéneos.



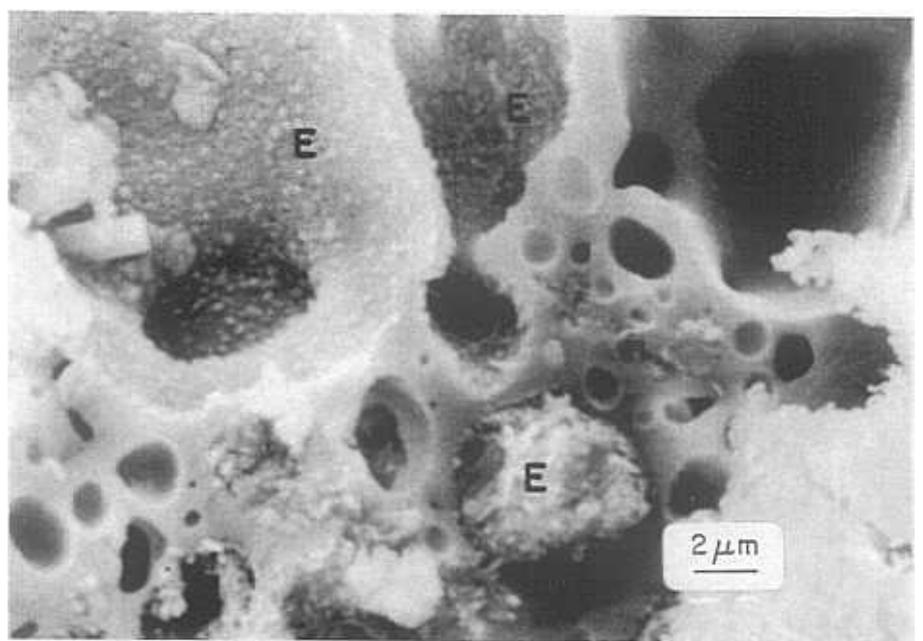
(a) Pequeñas fibras entrelazadas de gel CSH (A), y prismas de portlandita (B).



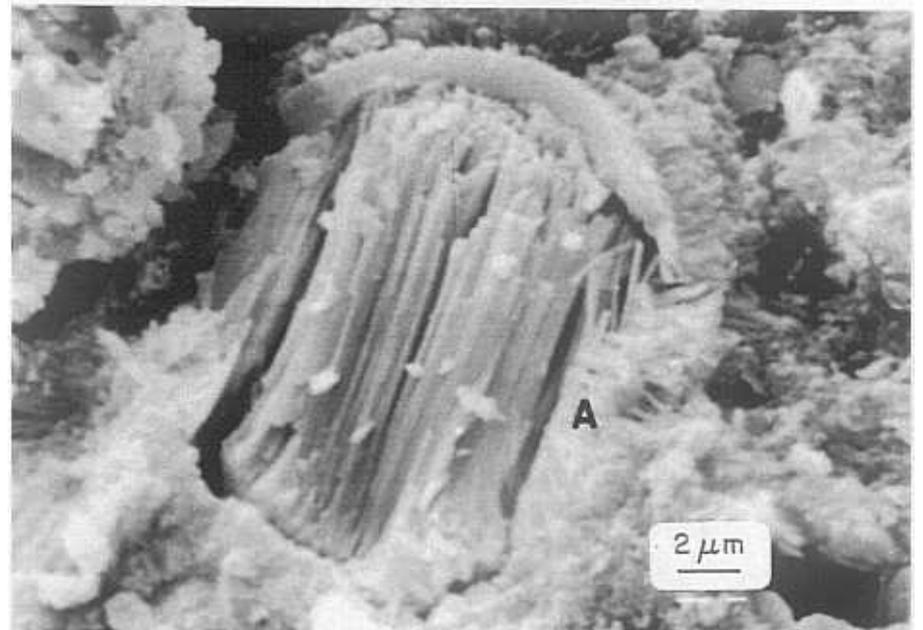
(b) Placas orientadas de portlandita (B), rodeadas de fibras de gel CSH (A).

Fig. 44. Microfotografía del Cemento sumergido en agua durante 90 días.

(a) Cenizas huecas (cenosferas) (E), mostrando en su interior pequeños cristales de Al, Si, Ca y bastante K y Fe.



(b) Placas orientadas que han crecido en el interior de una cenosfera. El análisis elemental muestra: Si, Al y Ca, por lo que se cree son productos resultantes de la reacción puzolánica. En las paredes, fibras de gel CSH (A).



(c) Fibras de gel CSH (A) que densifican la estructura.

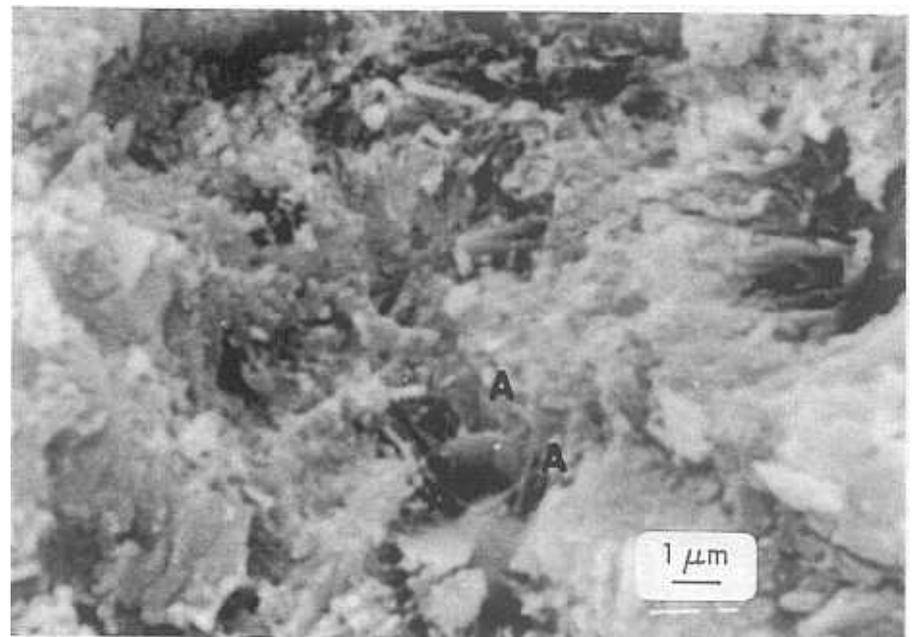
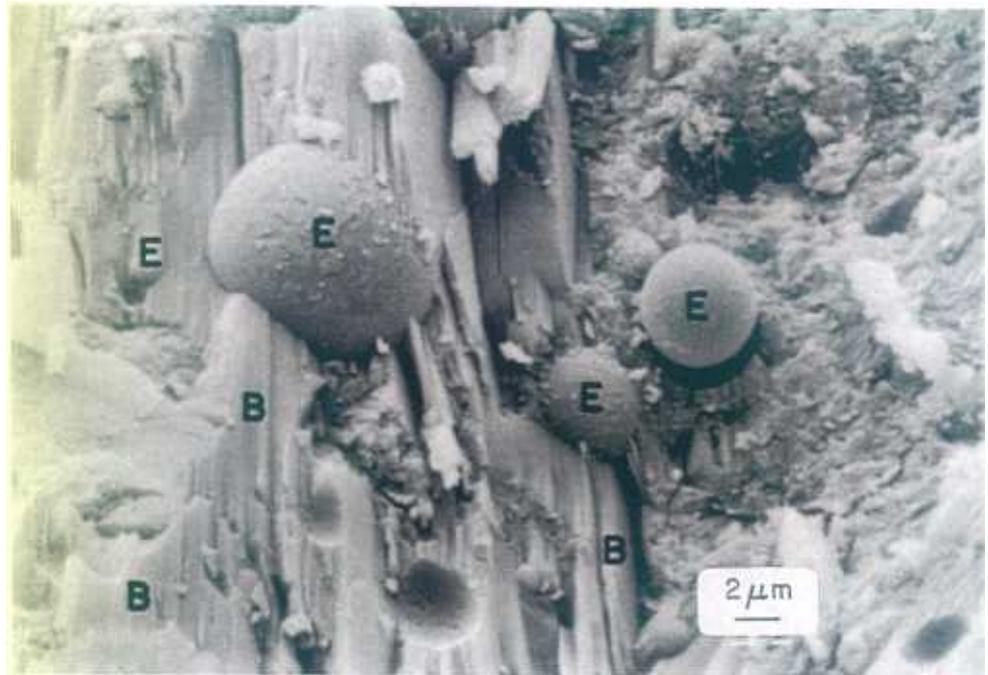
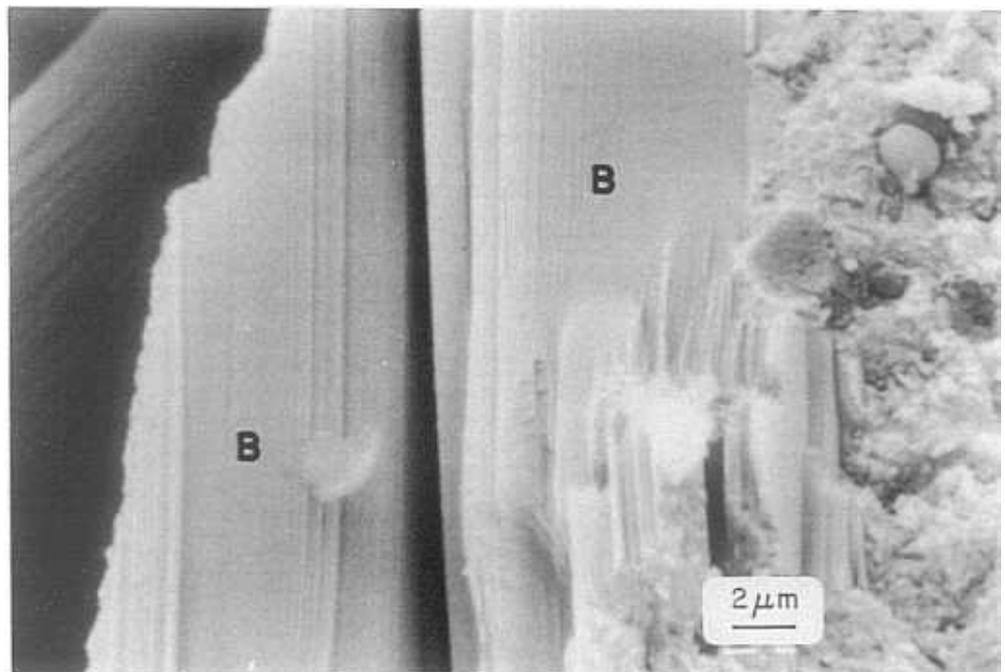


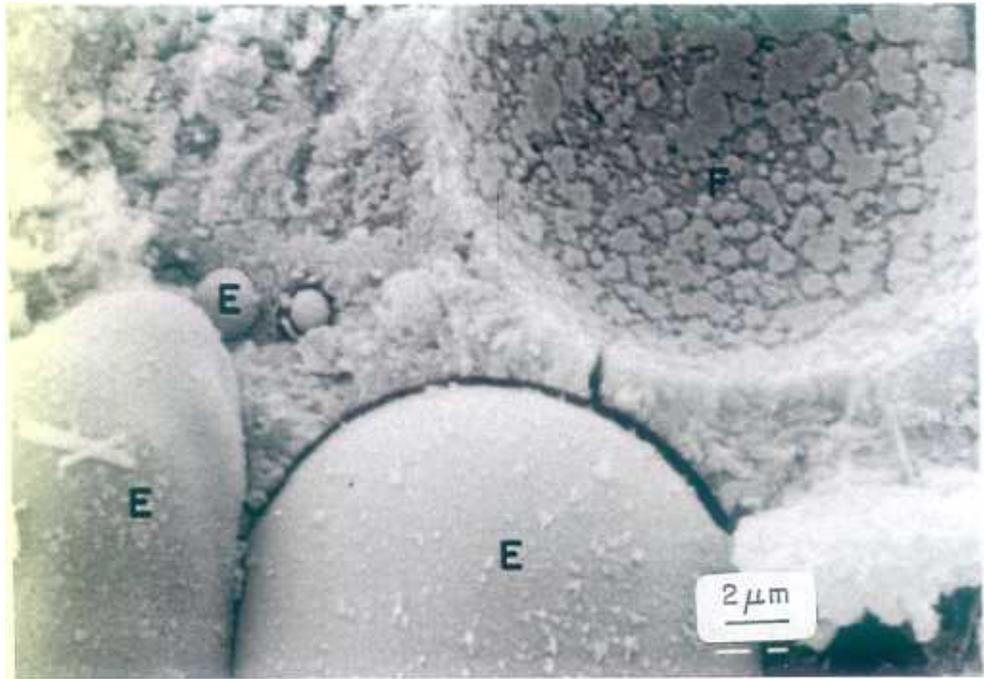
Fig. 45. Microfotografía de CV-A-35% sumergida en agua durante 90 días



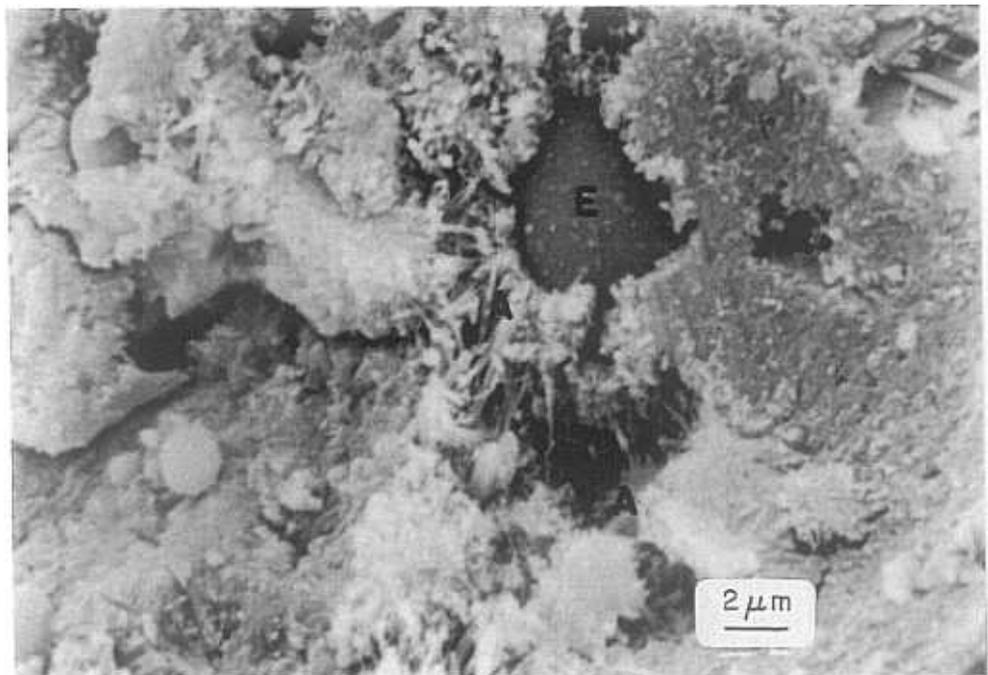
(a) Cenizas de diferentes tamaños (E), integradas en placas de portlandita (B).
Alguna partícula de ceniza se ha separado de la masa, probablemente al hacer el corte de preparación de muestra, lo que indica su mala adherencia.



(b) Detalle de las superficies lisas de las placas de portlandita (B).

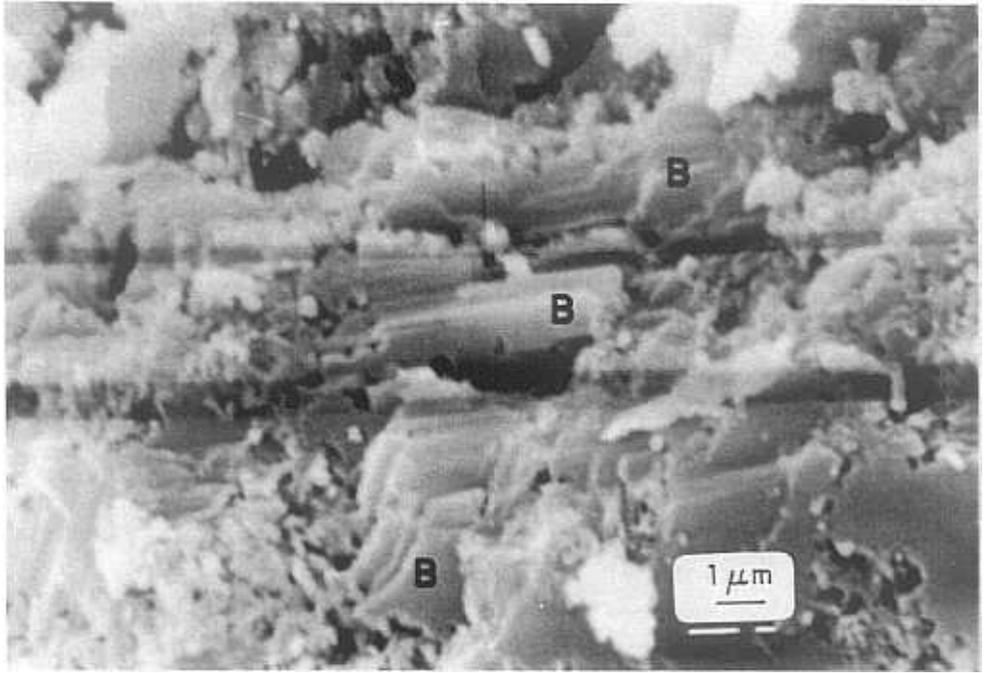


(c) Partículas de cenizas que muestran una mala adherencia en su interfase (E). En el fondo de un poro se aprecian cristales pequeños que contienen Ca, Si, Al y Fe que podrían ser restos de ceniza (F).

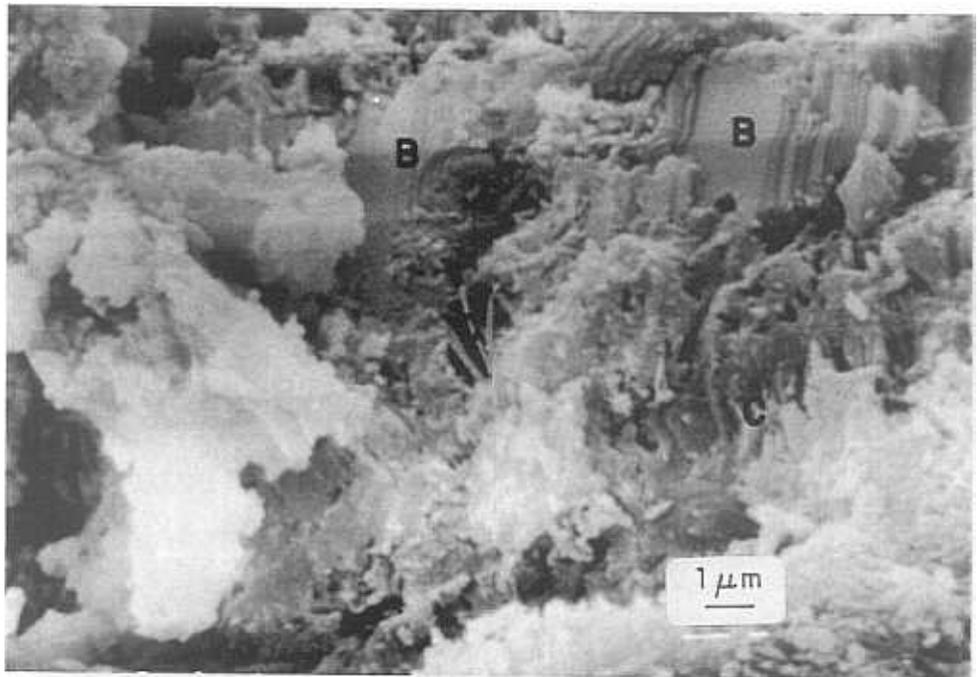


(d) Fibras de gel CSH (A) que crecen alrededor de una ceniza (E) envolviéndola.

Fig. 46. Microfotografía de CV-B-35% sumergida durante 90 días en agua.



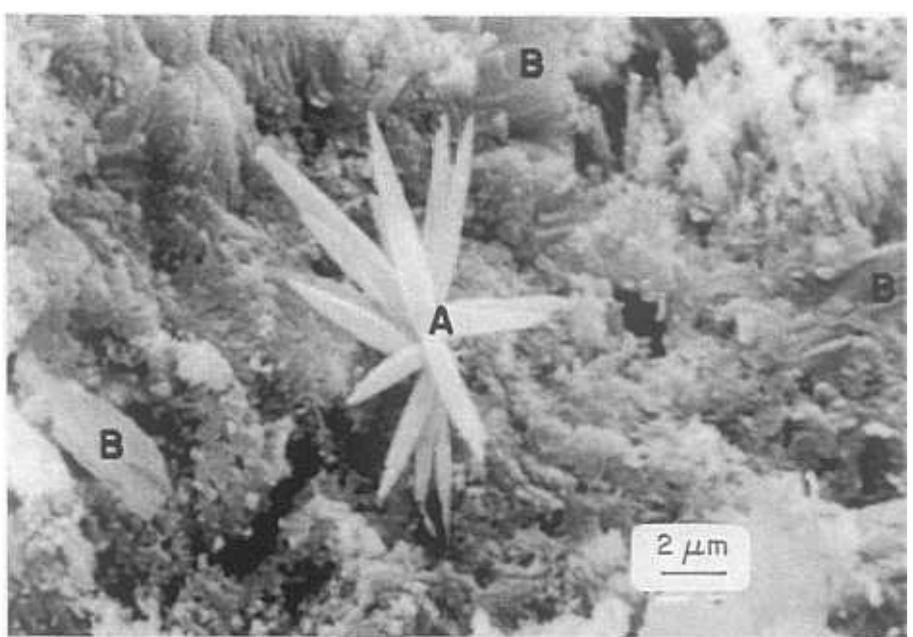
(a) Placas orientadas de portlandita (B); algunas muestran en sus superficies signos de disolución.



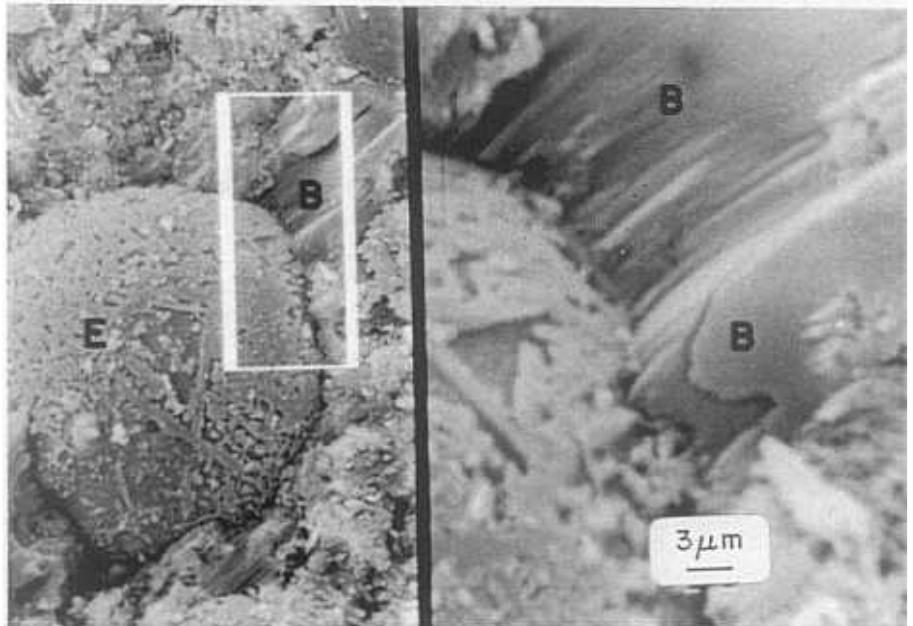
(b) Placas de portlandita (B), mostrando ataques por disolución. Fibras de etringita en el centro (C), que crecen al lado de las placas de portlandita.

Fig. 47. Microfotografía del Cemento sumergido durante 90 días en Na_2SO_4 .

- (a) Placas de portlandita (B).
 En el centro, grandes
 agujas de gel CSH (A),
 que crecen de un punto
 común.
 No se aprecian partículas
 de CV por estar integradas
 y degradadas en la matriz.
 Aspecto bastante compacto.



- (b) Partícula de ceniza (E)
 recubierta de productos
 que contienen
 mayoritariamente Si y
 un poco de Fe, C y Ca.
 La interfase muestra
 una buena adherencia
 con la pasta.
 A la derecha, detalle
 ampliado de placas
 orientadas de
 portlandita (B),
 de contornos
 redondeados que
 indican signos
 de disolución.



- (c) Fibras entremezcladas
 de etringita (C) que
 crecen en el interior
 de poros.
 No se aprecian
 partículas de
 cenizas.

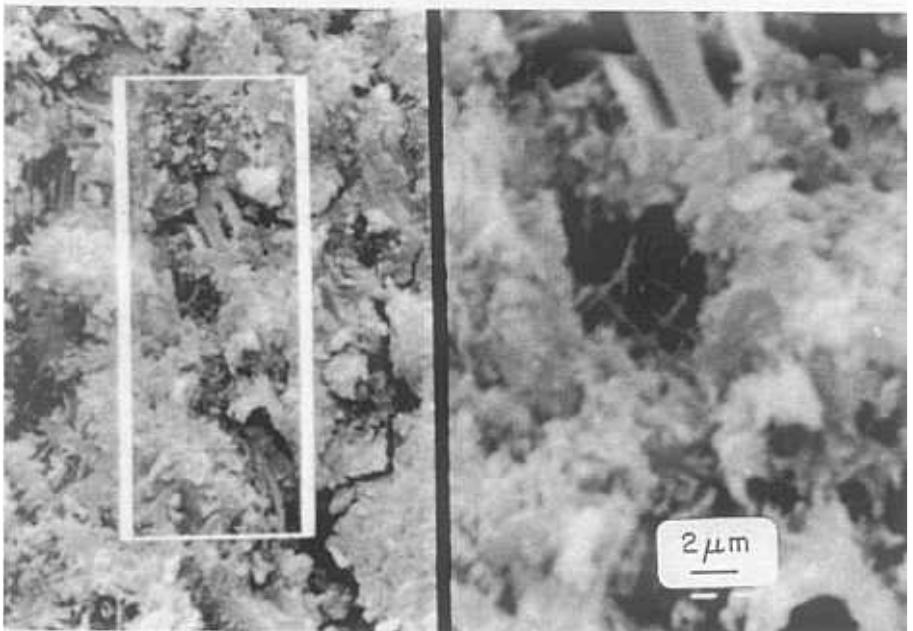
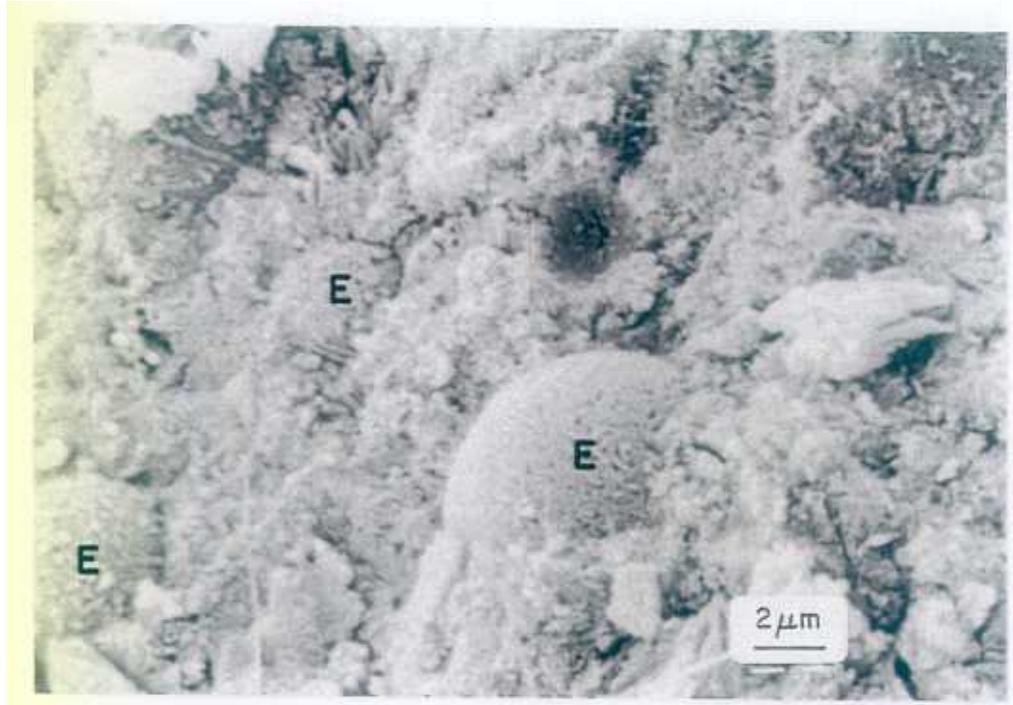
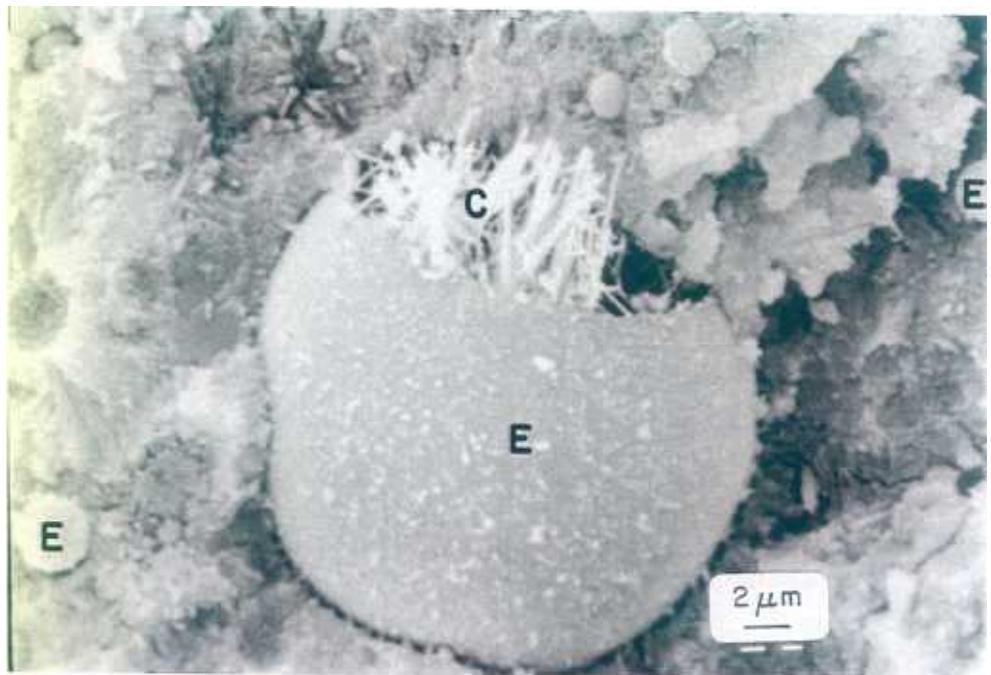


Fig. 48. Microfotografía de CV-A-35% sumergida durante 90 días en Na_2SO_4 .



(a) Cenizas bastante degradadas (E), que muestran buena adherencia en su interfase. El aspecto general es denso y compacto.

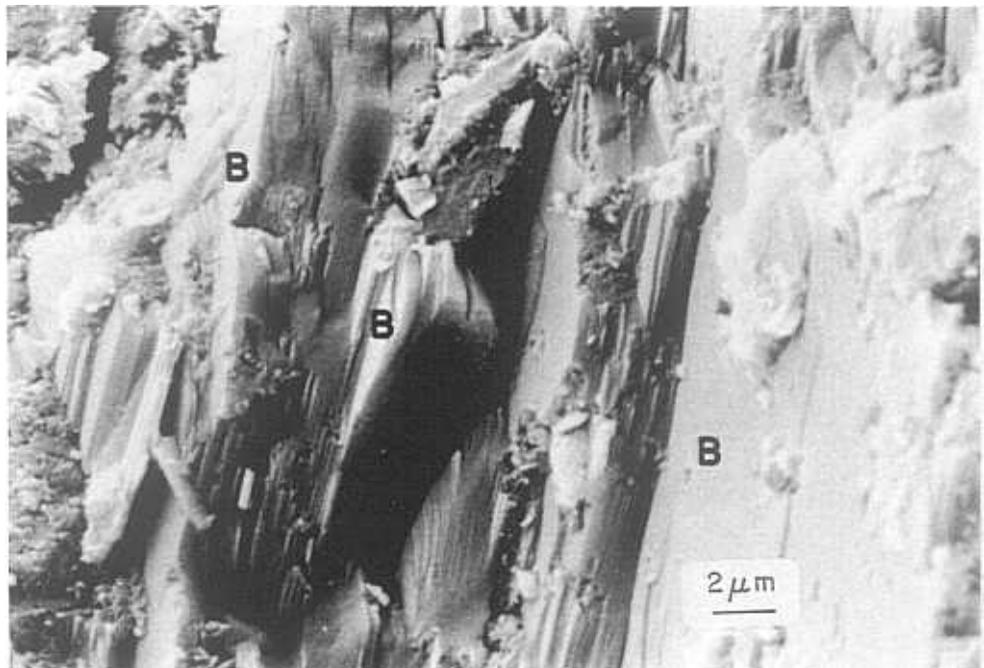


(b) En el centro, ceniza hueca (E) (cenosfera), en la que crecen fibras de composición: Ca, Si, Al y SO_4^- , que podrían ser de etringita (C).

Fig. 49. Microfotografía de CV-B-35% sumergida durante 90 días en Na_2SO_4 .

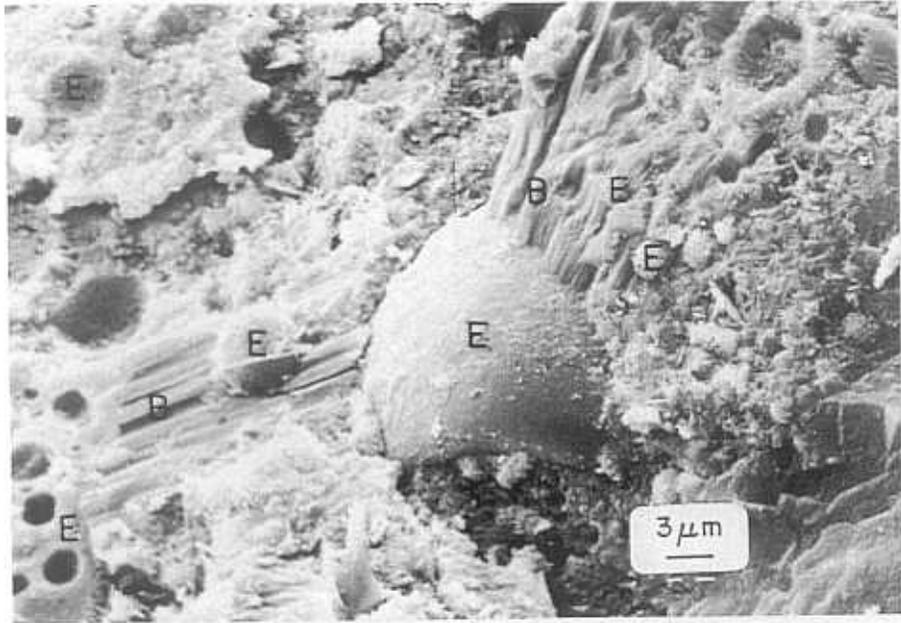


(a) Fibras de etringita (C) que crecen desde las paredes hacia el interior de un poro, densificando la estructura.

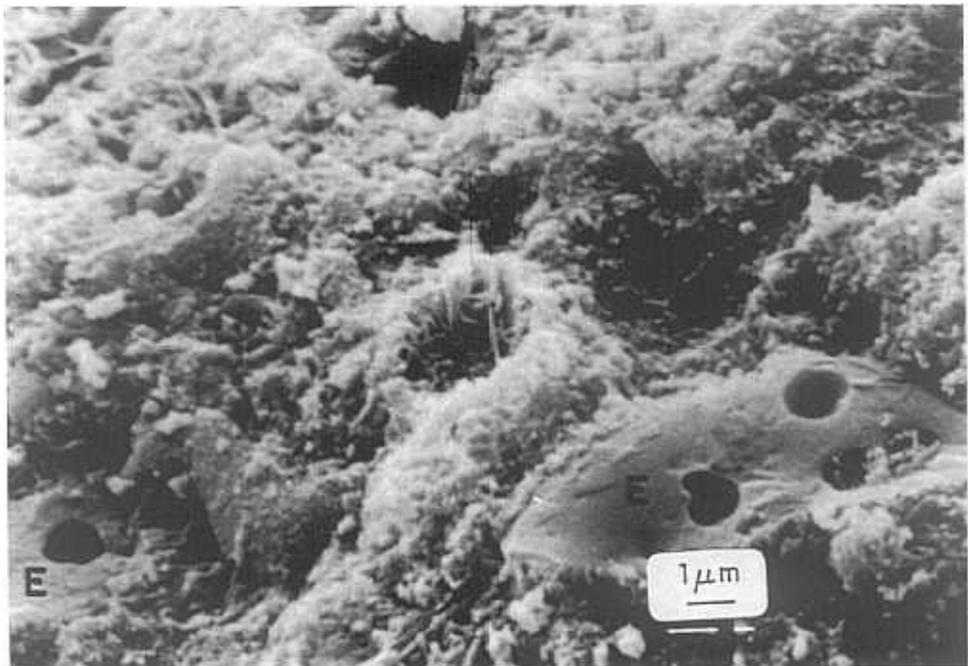


(b) Grandes placas de portlandita (B)

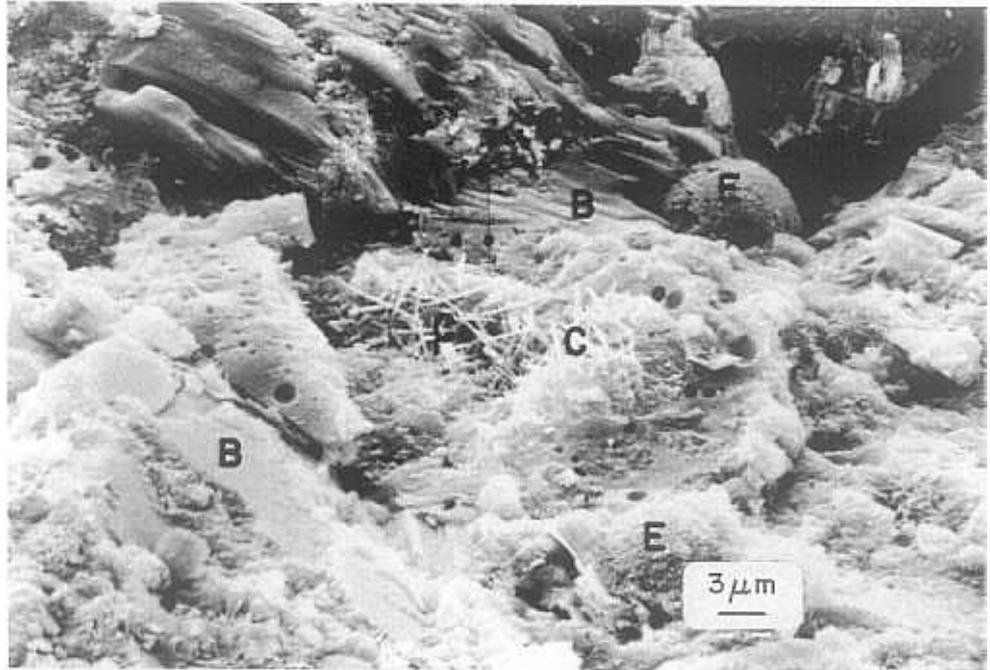
Fig. 50. Microfotografía del cemento sumergido durante 90 días en $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$



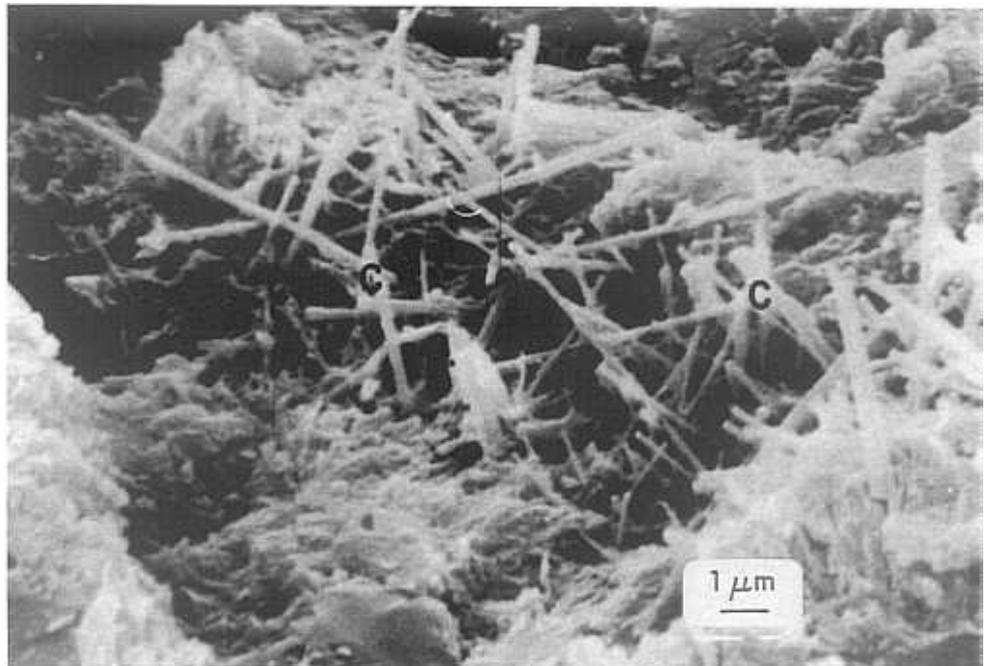
(a) Partículas de ceniza (E), en parte degradadas. En la interfase, placas orientadas de portlandita (B), que recubren la ceniza en su mayor parte.



(b) Fibras de gel CSH (A) que crecen en el interior de una cenosfera. La muestra tiene aspecto compacto.



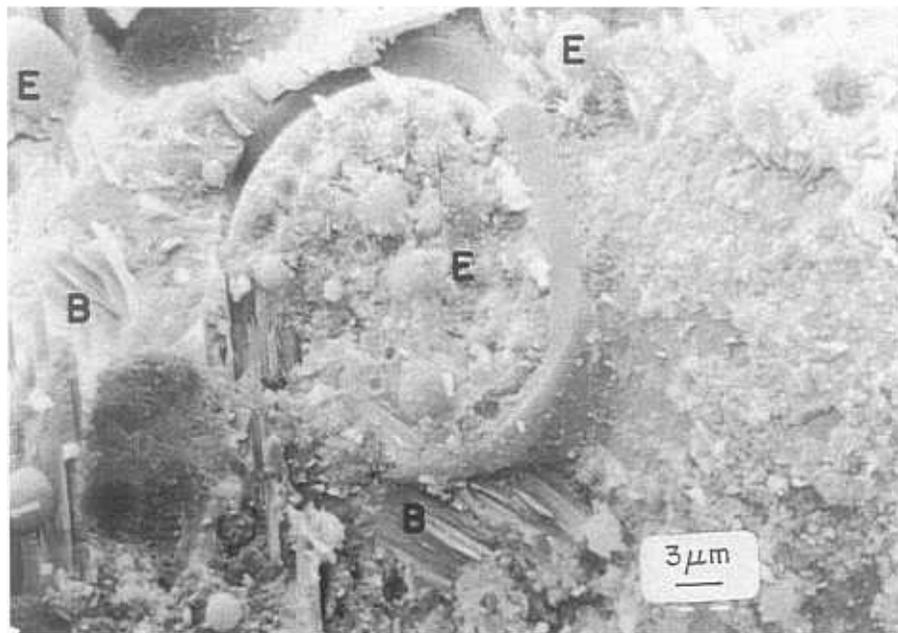
(c) Placas orientadas de portlandita (B). Algunas partículas de cenizas que muestran superficies degradadas, integrándose en el conjunto (E). Fibras de etringita (C) que crecen en los espacios huecos (poros) cerca de la portlandita.



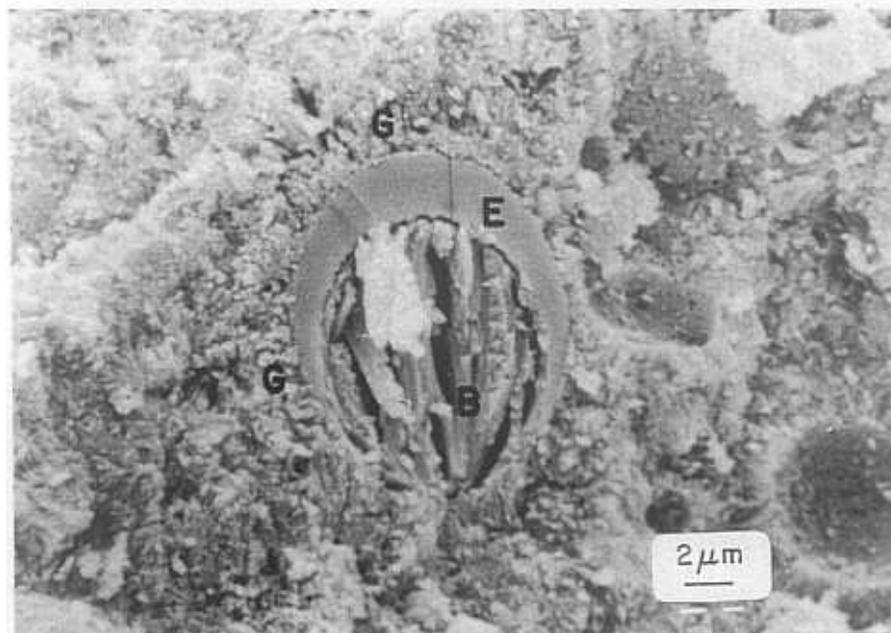
(d) Detalle ampliado de las fibras de etringita (C) que crecen en el interior de un poro, densificando la estructura.

Fig. 51. Microfotografía de CV-A-35% sumergida durante 90 días en $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

(a) En el centro, ceniza hueca (E) rellena de pequeñas cenizas (plenosferas), y productos de reacción. Placas orientadas de portlandita (B).



(b) Otra ceniza hueca (cenosfera) (E), rellena de placas orientadas de portlandita (B). La adherencia es buena en su interfase. Los alrededores son pequeñas fibras visuales a 20.000 aumentos.



(c) Algunas cenizas totalmente integradas (E) y agujas prismáticas de composición: Ca, Si, Al y SO_4^{2-} , que podrían ser de etringita (C)

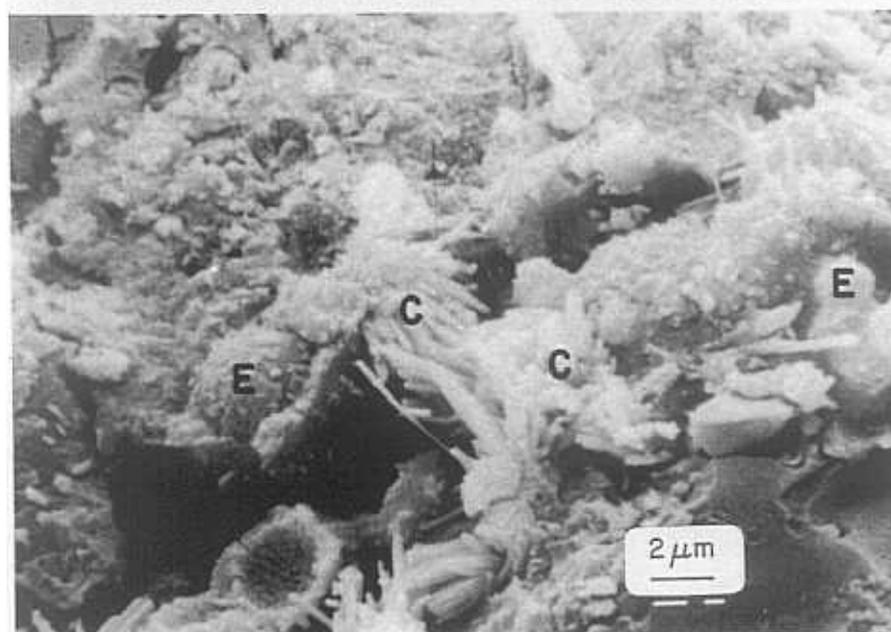


Fig. 52. Microfotografía de CV-B-35% sumergida durante 90 días en Na_2SO_4+NaCl

III.3.2 Porosidad y Distribución del Tamaño de Poros.

Se pensó, que según los datos de caracterización obtenidos por DRX, TG y MEB, donde determinadas hipótesis de comportamiento se iban corroborando, sería interesante estudiar las variaciones de las porosidades en función de los medios estudiados.

Si es cierto que la actividad puzolánica se activa y la microestructura se va densificando, por un proceso de llenado de poros, provocado por los nuevos productos generados, la porosidad consecuentemente, deberá disminuir.

En las Figuras 53-55 se representan las porosidades totales y distribución del tamaño de los poros de las muestras sumergidas en agua (Fig. 53), en Na_2SO_4 (Fig. 54) y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (Fig. 55).

Como se puede apreciar, en presencia de la CV, y sobre todo del tipo CV-A, la porosidad total es siempre mayor a la correspondiente al resto de los materiales, en todos los medios. La porosidad del cemento (0%) y de la CV-B es muy semejante, si bien la distribución del tamaño de los poros se desplaza a valores de diámetro inferiores, en los medios Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$. (Ver Figs. 54 y 55).

Se observa una disminución de la porosidad total, en presencia de la CV, cuando los materiales están sumergidos en Na_2SO_4 (Fig.54) ó $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (Fig. 55).

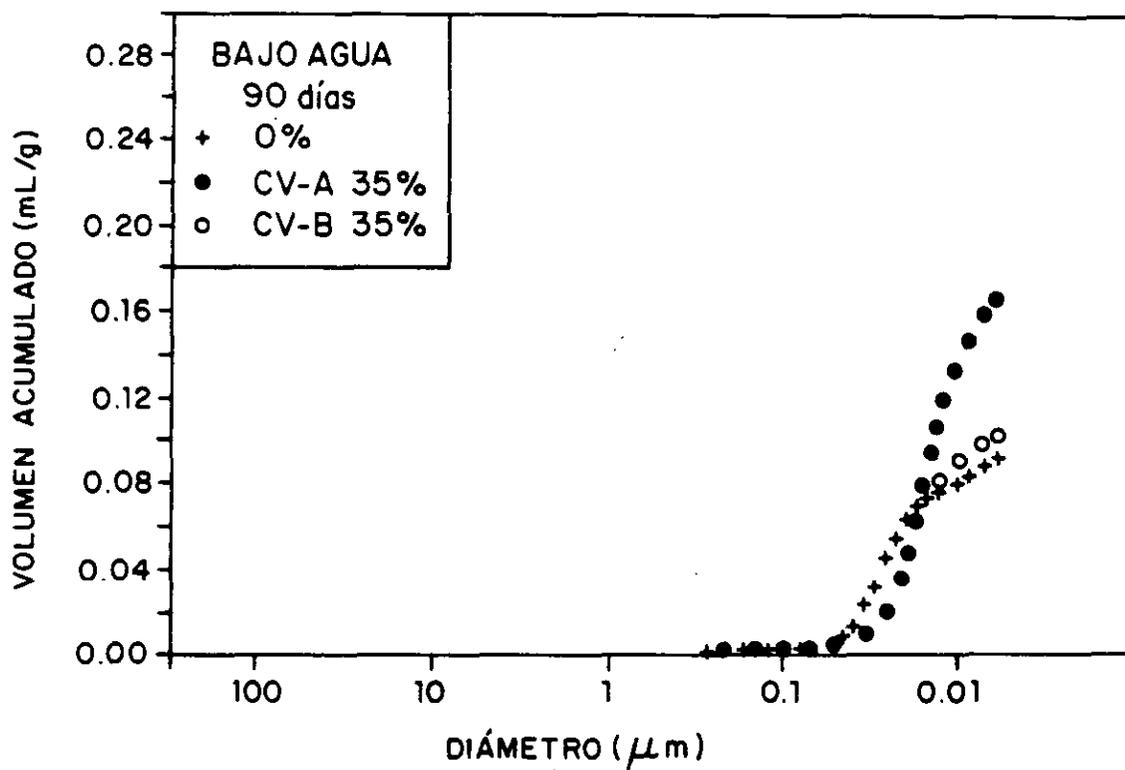


Fig. 53. Porosidad Total y Distribución del Tamaño de los Poros.

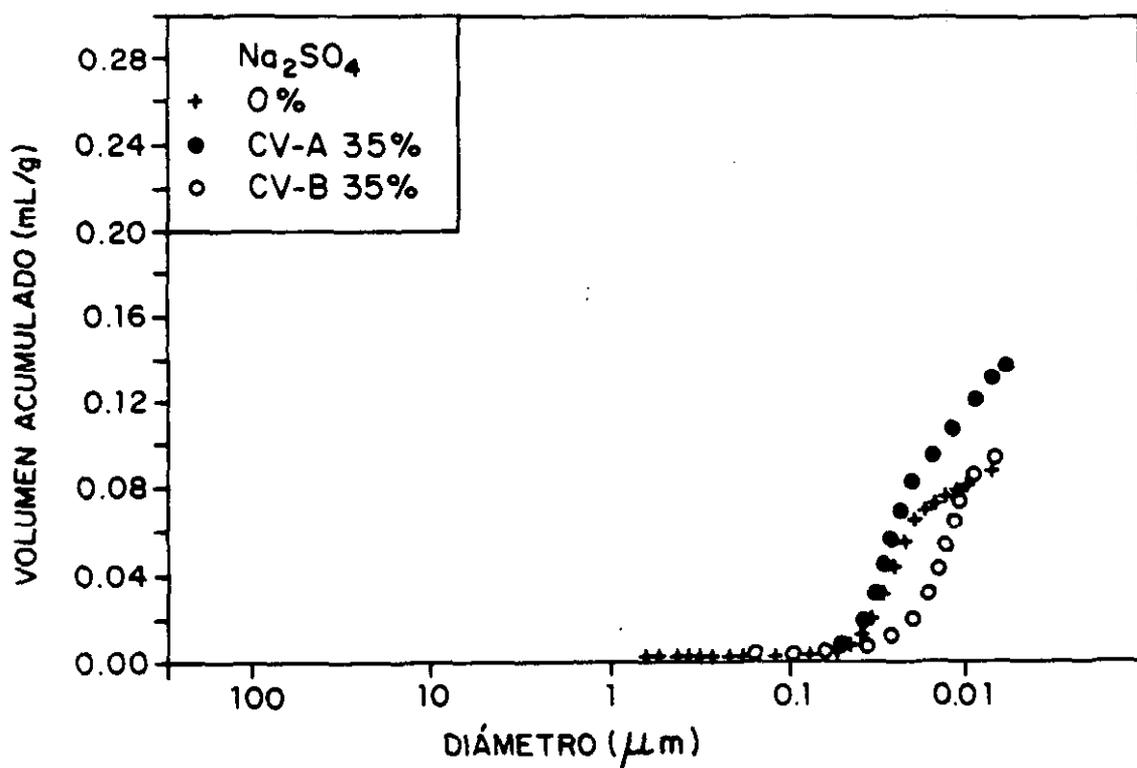


Fig. 54. Porosidad Total y Distribución del Tamaño de los Poros.

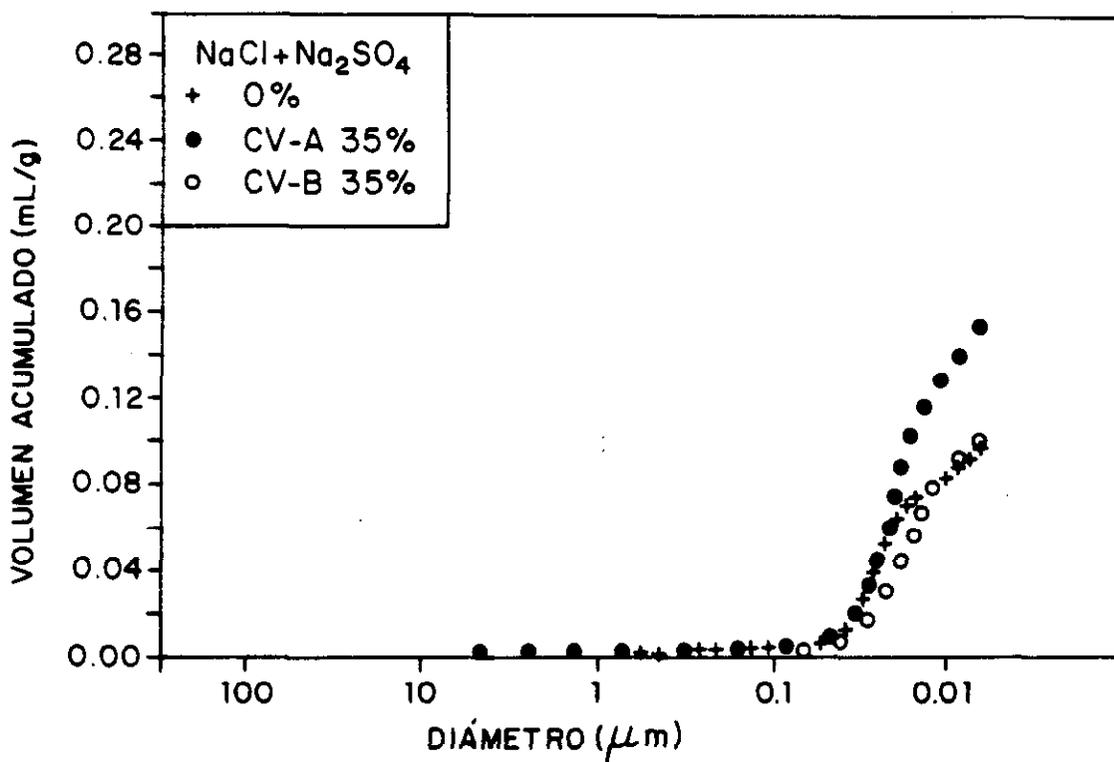


Fig. 55. Porosidad Total y Distribución del Tamaño de los Poros.

III.3.3 Resistencia Mecánica de los Materiales

La evolución de las resistencias mecánicas a flexotracción, en función del tiempo de exposición, cuando el medio es Na_2SO_4 , se ilustran en las Figs. 56 y 57, y en las Figs. 58 y 59 cuando el medio es $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, para la CV-A y CV-B respectivamente.

En ellas se incluye la evolución de los índices de corrosión correspondientes: R_f/R'_f , donde: R_f es el valor obtenido en los diferentes medios y R'_f el obtenido en el medio de referencia (agua).

Los valores absolutos de resistencia se encuentran recogidos en las Tablas IV y V.

Los valores correspondientes a $t=0$, son los obtenidos a los 21 días de curado bajo agua, a partir de los cuales, se procede a la inmersión en los diferentes medios.

De acuerdo con el ensayo, se toleran valores del índice del 70-80%, por debajo de los cuales, los materiales estudiados serían rechazados, debido a la degradación microestructural provocada por el medio específico estudiado.

Como se puede apreciar, incluso para el 0% de adición, los valores de los índices siempre se encuentran por encima del 70-80%.

El buen comportamiento del cemento era, lógicamente, de esperar, dado su bajo contenido en fases alumínicas (3.0%). En cuanto a las CV, se observan mejores valores del índice para un 35% de sustitución del cemento, tanto en medio Na_2SO_4 (Figs. 56 y 57), como en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (Figs. 58 y 59).

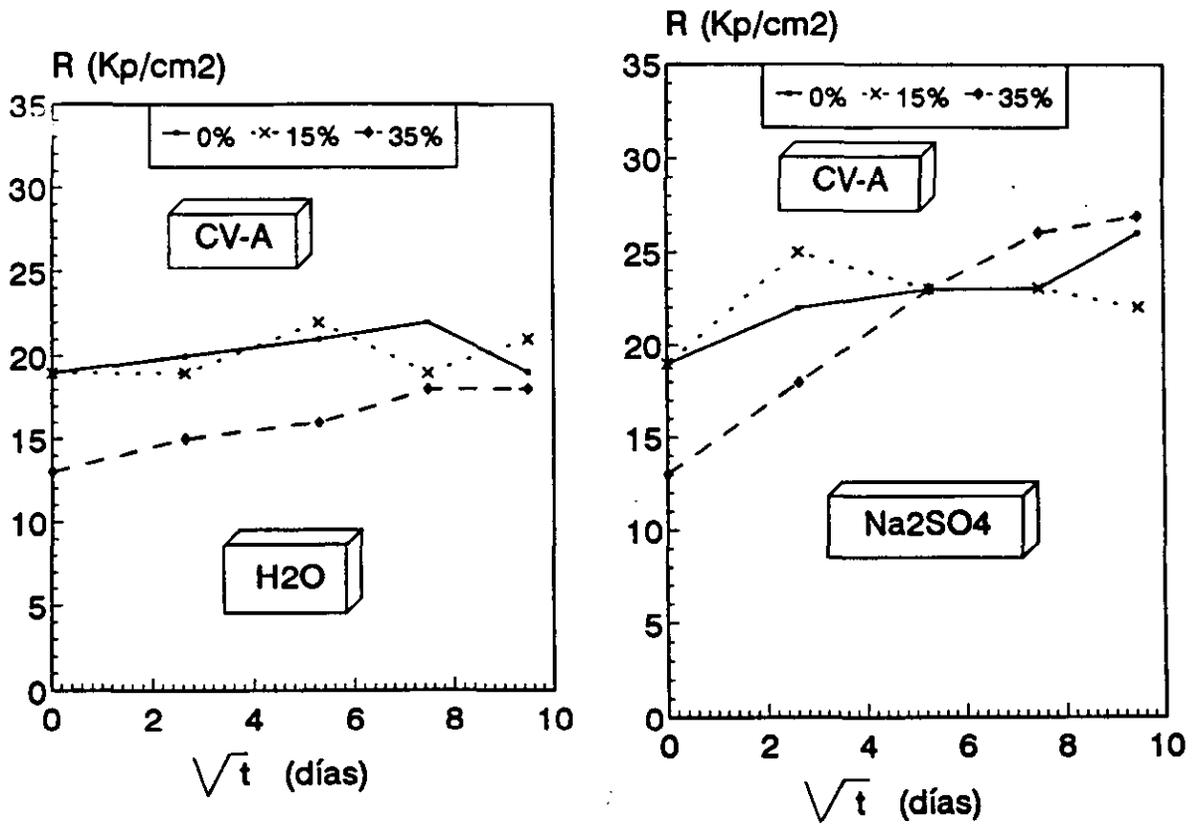
El tipo CV-B muestra mejores valores del índice, sobre todo a edades cortas

(7 días) cuando el medio es Na_2SO_4 . (Fig. 57).

Si el medio es $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, claramente los valores del índice de la CV-B son superiores a los correspondientes de la CV-A. (Comparar Fig. 59 con Fig. 58).

Hay que destacar el alto contenido en fases aluminicas de las CV estudiadas (Ver Tabla I): 29.2% para la CV-A y 17.3% para la CV-B, y el buen comportamiento de ambos materiales en los dos medios sulfatados.

Fig. 56. Resistencia versus Tiempo de Exposición



Indice de Corrosión versus Tiempo de Exposición.

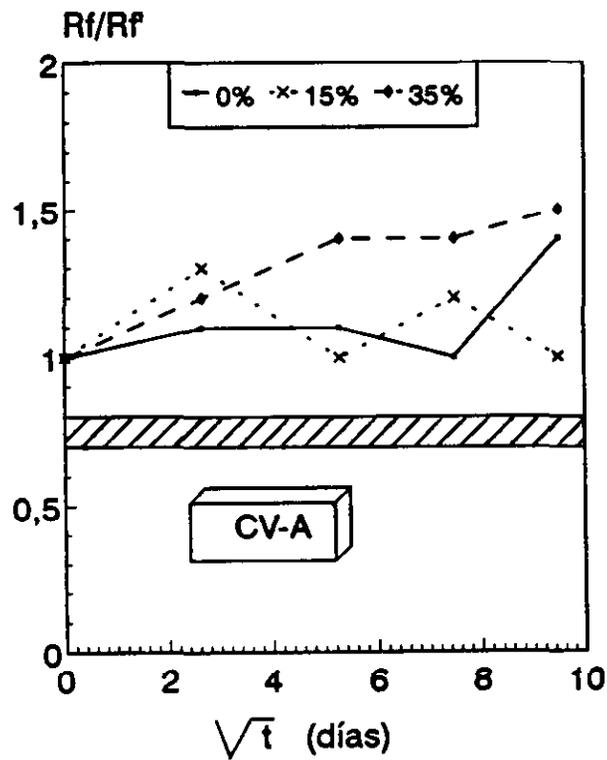
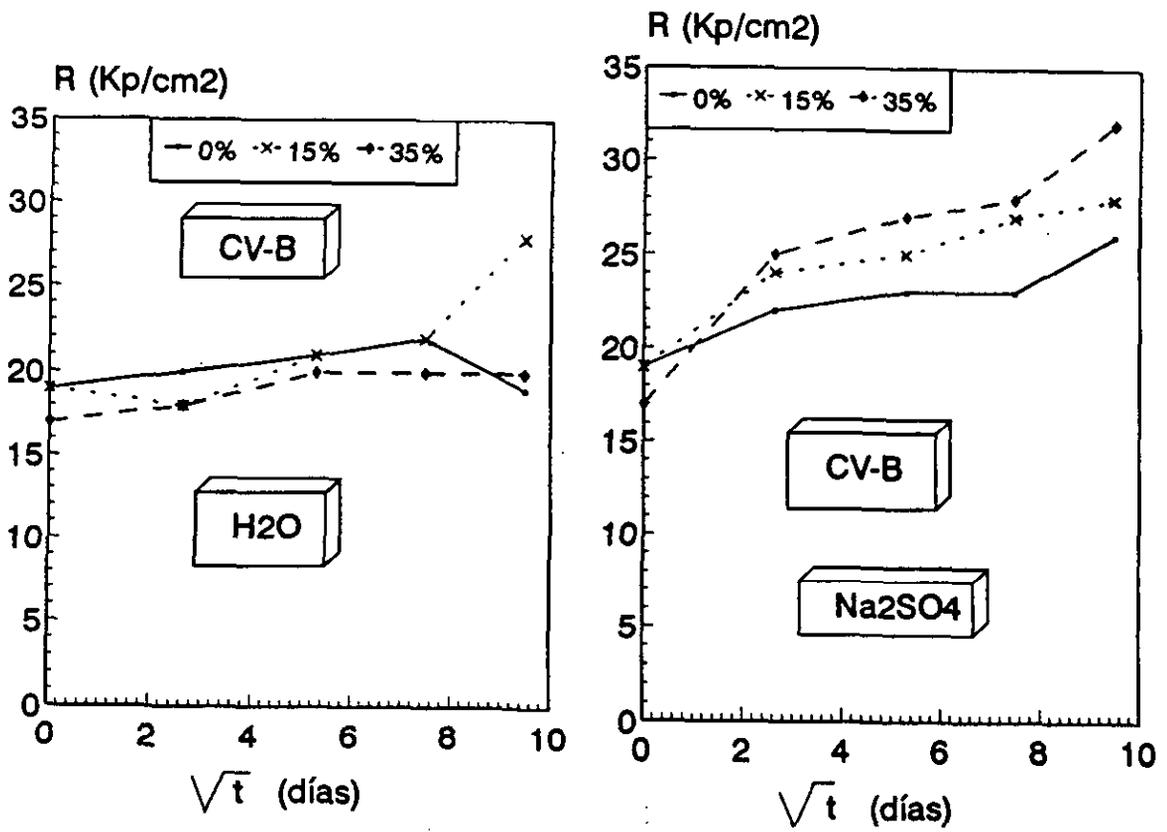


Fig. 57. Resistencia versus Tiempo de Exposición.



Indice de Corrosión versus Tiempo de exposición.

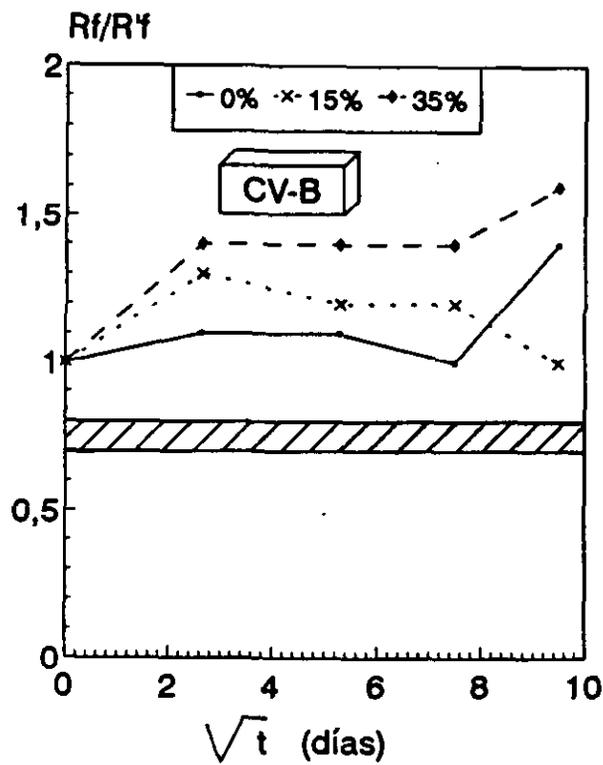
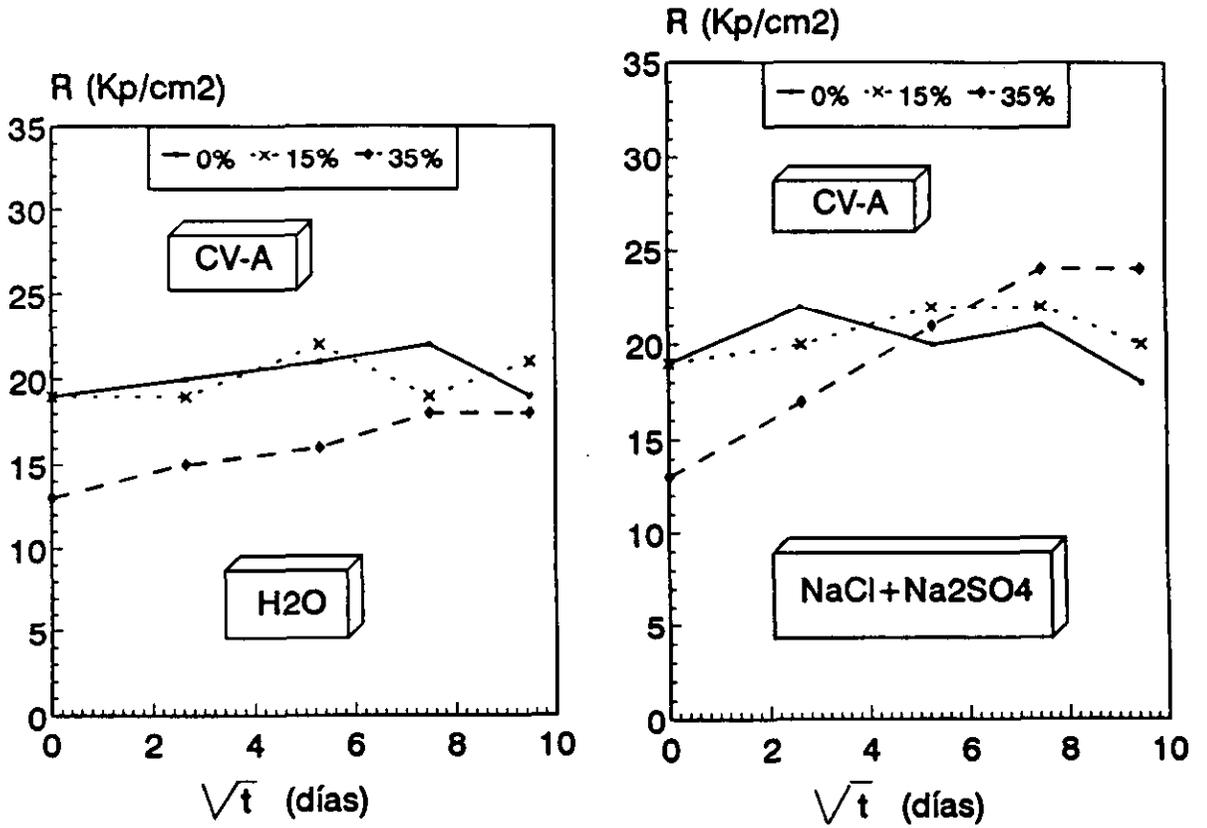


Fig. 58. Resistencia versus Tiempo de Exposición



Indice de Corrosión versus Tiempo de Exposición

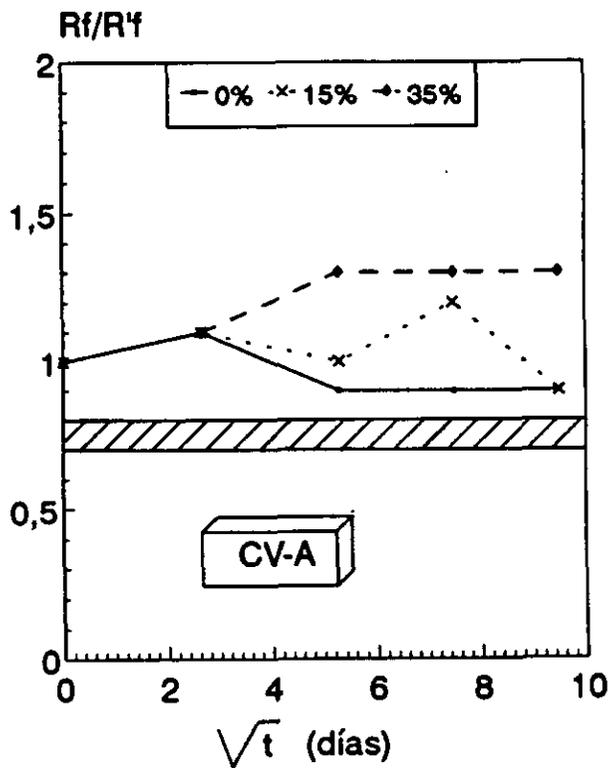
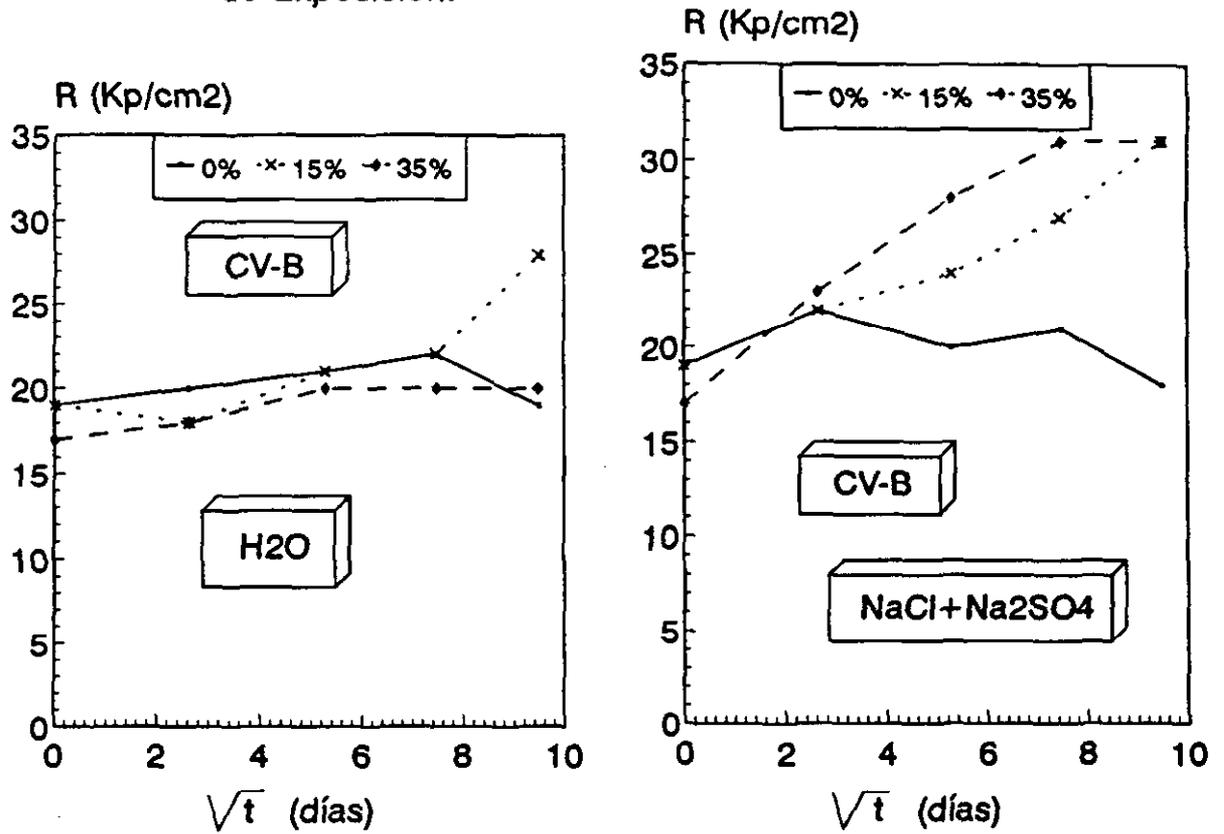
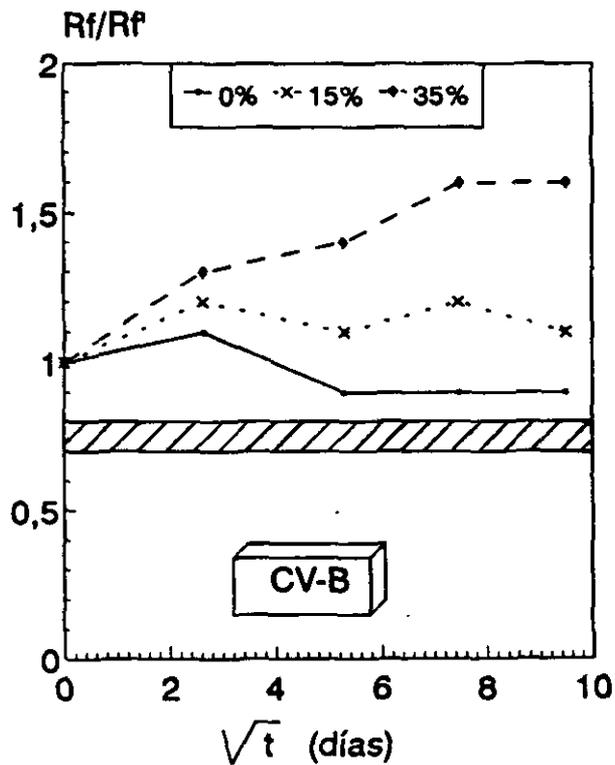


Fig. 59. Resistencia Versus Tiempo de Exposición.



Indice de Corrosión versus Tiempo de Exposición.



III.3.4 Caracterización Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP).

La caracterización Química de la FAP, en los diferentes medios, se recoge en las Tablas XII y XIII (Bajo Agua), Tablas XIV y XV (Na_2SO_4) y Tablas XVI y XVII ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$) para la CV-A y CV-B respectivamente.

Los perfiles cinéticos de las concentraciones de iones se ilustran en las Figuras 60-65.

Recordaremos que las muestras fueron curadas bajo agua durante un período de tiempo de 21 días, a partir de los cuales, se procedió a su inmersión en los medios Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ y H_2O , como referencia.

Inmediatamente después del curado de 21 días se estudió la composición química de la FAP, para tomarla como referencia y ver las posibles modificaciones posteriores introducidas por los iones Na^+ , SO_4^- y Cl^- de los medios elegidos.

A continuación se pasa a comentar los resultados obtenidos en función de dichos medios.

*** Inmersión de los Materiales en Agua**

En primer lugar, hay que destacar, la influencia del tipo de curado en la composición química de la FAP.

En el estudio de las reacciones de hidratación, donde el curado se hizo en una atmósfera al 100% de HR (ver Tablas VIII y IX), se observaban unos niveles de valores de concentraciones iónicas bastante considerables. Sin embargo, después de

21 días de curado bajo agua (valores a $t=0$) se observa que los niveles de concentraciones iónicas, a excepción del Ca^{2+} , bajan casi un orden de magnitud, tendiendo a igualarse las concentraciones de los iones alcalinos Na^+ y K^+ . La concentración del ion Ca^{2+} , por el contrario, aumenta un orden de magnitud.

Estos resultados, muestran, la presencia de procesos de difusión iónica provocados, sin duda, por los gradientes de concentraciones, que se establecen entre la FAP y el medio acuoso exterior. Esta difusión iónica hacia el exterior de las muestras a través de los poros interconectados, tendrá lugar hasta que se alcance el equilibrio: medio externo-FAP.

Efectivamente, el medio acuoso exterior alcanza niveles de pH, Ca^{2+} y OH^- prácticamente idénticos a los de la FAP de los materiales.

El mayor contenido en Ca^{2+} , es debido al menor pH de la FAP que, produce un aumento de la solubilidad de la portlandita, de acuerdo con la constante termodinámica de su producto de solubilidad.

En este medio, con el transcurso del tiempo, las concentraciones iónicas en el caso del cemento (0%), oscilan suavemente, sin destacarse cambios apreciables, lo que indica que, a los 21 días de curado ($t=0$) prácticamente, se han alcanzado los equilibrios correspondientes con el medio acuoso exterior.

En presencia de las CV (Figs. 60 y 61), los cambios más relevantes observados, son un aumento de las concentraciones de los iones alcalinos: Na^+ , K^+ , y concretamente en el caso de ion K^+ , bastante más acusados para el 35% de adición.

Este aumento de concentración, se observa a partir de los 28 días de inmersión, y podría estar relacionado con un aumento de la actividad puzolánica de las CV, si esta procediera por un mecanismo "vía disolución".

El contenido en OH^- , lógicamente, aumenta también, para conseguir el balance iónico de cargas en la FAP.

*** Inmersión de los Materiales en Na_2SO_4**

Los cambios más relevantes observados (Figs. 62 y 63) son un aumento de las concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$ y Na^+ , como resultado de la difusión iónica de dichos iones hacia el interior de la microestructura porosa.

Sin embargo, no se alcanzan los niveles de concentración: 0.03M para el $\text{SO}_4^{=}$ y 0.06M para el Na^+ , correspondientes al medio exterior. En el caso de la CV-A (Fig. 62), los niveles de Na^+ exceden a dicho valor, a edades largas de exposición.

El K^+ y OH^- tienden a aumentar, con el tiempo de exposición, sobre todo en presencia de las CV, mientras que el ion Ca^{2+} tiene un comportamiento inverso.

En el apartado referente a la Físico-Química de la FAP (III.3.4), se discutirá el sentido, desde un punto de vista termodinámico, del comportamiento de dicho ion Ca^{2+} .

*** Inmersión de los Materiales en $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$**

En este medio, y de forma similar a lo que sucede en Na_2SO_4 , se observa la penetración de los iones Na^+ y Cl^- , hacia el interior de la microestructura. (Figs. 64 y 65). Prácticamente a los 28 días de inmersión (0%), ya se alcanzan niveles de concentración de Cl^- muy próximos al valor 0.45M del medio exterior.

En presencia de la CV, prácticamente a los 7 días se alcanza el máximo de concentración del ion Cl^- , que se mantiene más o menos constante a lo largo del tiempo. Este hecho indica que el ion Cl^- difunde con mayor facilidad, a través de la

microestructura del material de CV, debido, bien a la mayor porosidad provocada por la presencia de la CV o quizá a la mayor capacidad de combinación de dicho ion con los aluminatos de las CV; según se pudo ver a partir de los datos de DRX (ver Figs. 40 y 41).

Los niveles de concentración de $\text{SO}_4^{=}$ alcanzados en este medio, son en general mayores en comparación con los obtenidos en el medio Na_2SO_4 , tanto más claramente para el 0% de adición. Este hecho se podría explicar por una inhibición de la formación de etringita en presencia del ion Cl^- . Efectivamente, la intensidad de los picos de difracción de rayos X de la etringita era menor en el medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (Fig. 40 (a)), en comparación con el medio Na_2SO_4 (Fig. 38 (a)).

Por último destacar, un aumento progresivo de la concentración de iones OH^- con el tiempo de exposición, y un comportamiento inverso en el caso del ion Ca^{2+} .

Tabla XII. Caracterización Química de la FAP. CV-A. Bajo Agua.

%	t	pH	[OH ⁻]	[SO ₄ ⁻]	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	Σ(-)	Σ(+)
	(días)								
0	0	12.7	0.050	0.0010	0.020	0.0080	0.0070	0.052	0.052
	7	12.7	0.052	5.1E-4	0.018	0.011	0.0080	0.053	0.055
	28	12.7	0.050	4.4E-4	0.017	0.0080	0.0070	0.051	0.049
	56	12.6	0.057	6.1E-4	0.022	0.0075	0.0060	0.058	0.058
	90	12.5	0.060	7.0E-4	0.019	0.0080	0.011	0.061	0.057
15	0	12.4	0.052	5.0E-4	0.020	0.0072	0.0060	0.053	0.053
	7	12.4	0.055	8.1E-4	0.022	0.0067	0.0045	0.057	0.055
	28	12.4	0.055	5.5E-4	0.021	0.0084	0.0058	0.056	0.056
	56	12.4	0.070	3.6E-4	0.020	0.017	0.0066	0.071	0.064
	90	12.4	0.057	0.0029	0.018	0.015	0.011	0.063	0.062
35	0	12.6	0.057	4.3E-4	0.024	0.0048	0.0033	0.058	0.056
	7	12.3	0.055	7.2E-4	0.024	0.0063	0.0044	0.056	0.059
	28	12.4	0.056	1.5E-4	0.017	0.0088	0.0050	0.056	0.049
	56	12.6	0.060	9.3E-4	0.017	0.017	0.0064	0.062	0.057
	90	12.6	0.069	3.3E-4	0.003	0.046	0.012	0.070	0.064

Tabla XIII. Caracterización Química de la FAP. CV-B. Bajo Agua.

t	t	pH	[OH ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	Σ(-)	Σ(+)
	(días)		(M)						
0	0	12.7	0.050	0.0010	0.020	0.0080	0.0070	0.052	0.055
	7	12.7	0.052	5.1E-4	0.018	0.011	0.0080	0.053	0.055
	28	12.7	0.050	4.4E-4	0.017	0.0080	0.0070	0.051	0.049
	56	12.6	0.057	6.1E-4	0.022	0.0075	0.0060	0.058	0.058
	90	12.5	0.060	7.0E-4	0.019	0.0080	0.011	0.061	0.057
15	0	12.6	0.062	2.3E-4	0.023	0.014	0.0031	0.062	0.063
	7	12.5	0.054	3.4E-4	0.022	0.014	0.0042	0.055	0.062
	28	12.5	0.054	2.7E-4	0.019	0.019	0.0051	0.065	0.062
	56	12.6	0.062	1.8E-4	0.020	0.021	0.0048	0.062	0.066
	90	12.6	0.058	2.4E-4	0.010	0.033	0.0055	0.058	0.059
35	0	12.6	0.058	4.5E-4	0.022	0.013	0.0028	0.059	0.060
	7	12.5	0.056	2.1E-4	0.017	0.016	0.0032	0.056	0.053
	28	12.5	0.057	1.5E-4	0.015	0.018	0.0045	0.057	0.053
	56	12.6	0.058	trazas	0.013	0.025	0.0041	0.058	0.055
	90	12.7	0.078	4.4E-4	0.012	0.034	0.0055	0.079	0.064

Tabla XIV. Caracterización Química de la FAP. CV-A. Na₂SO₄.

t	pH	[OH ⁻]	[SO ₄ ⁼]	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	Σ(-)	Σ(+)	
		(M)							
0	7	12.6	0.060	0.0050	0.019	0.0021	0.030	0.070	0.070
	28	12.5	0.055	0.0070	0.015	0.0021	0.050	0.069	0.082
	56	12.6	0.070	0.0090	0.016	0.0013	0.050	0.088	0.083
	90	12.6	0.065	0.0060	0.012	0.0022	0.050	0.077	0.076
15	7	12.5	0.060	0.0050	0.012	0.0075	0.040	0.070	0.072
	28	12.6	0.070	0.0050	0.0090	0.0056	0.056	0.080	0.080
	56	12.6	0.080	0.0050	0.0090	0.0081	0.065	0.090	0.091
	90	12.7	0.084	0.0040	0.0090	0.011	0.063	0.092	0.092
35	7	12.5	0.055	0.0055	0.0040	0.0059	0.045	0.066	0.059
	28	12.7	0.070	0.0066	0.0090	0.0075	0.054	0.083	0.071
	56	12.4	0.057	0.0035	0.0060	0.012	0.066	0.064	0.090
	90	12.6	0.080	0.0024	0.0030	0.026	0.062	0.085	0.094

Tabla XV. Caracterización Química de la FAP. CV-B. Na₂SO₄.

	t	pH	[OH ⁻]	[SO ₄ ⁼]	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	Σ(-)	Σ(+)
	(días)		(M)						
0	7	12.6	0.060	0.0050	0.019	0.0021	0.030	0.070	0.070
	28	12.5	0.055	0.0070	0.015	0.0021	0.050	0.070	0.082
	56	12.6	0.070	0.0090	0.016	0.0013	0.050	0.088	0.083
	90	12.6	0.065	0.0060	0.012	0.0022	0.050	0.077	0.076
15	7	12.6	0.064	0.0036	0.018	0.0039	0.032	0.071	0.072
	28	12.6	0.070	0.0041	0.016	0.0050	0.041	0.078	0.078
	56	12.7	0.078	0.0034	0.010	0.012	0.049	0.085	0.081
	90	12.7	0.078	0.0032	0.012	0.016	0.049	0.084	0.089
35	7	12.6	0.063	0.0014	0.015	0.0062	0.031	0.066	0.067
	28	12.6	0.073	0.0019	0.0093	0.018	0.039	0.077	0.076
	56	12.7	0.072	0.0013	0.0052	0.026	0.042	0.075	0.078
	90	12.7	0.085	0.0014	0.0045	0.031	0.046	0.011	0.086

Tabla XVI. Caracterización Química de la FAP. CV-A. Na₂SO₄+NaCl.

t	t	pH	[OH ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	Σ(-)	Σ(+)
	(días)		(M)							
0	7	12.3	0.050	0.0080	0.35	0.031	0.036	0.39	0.42	0.49
	28	12.4	0.060	0.012	0.45	0.037	0.0019	0.48	0.53	0.56
	56	12.4	0.071	0.010	0.44	0.030	0.0010	0.49	0.53	0.55
	90	12.5	0.080	0.011	0.45	0.028	0.0014	0.49	0.55	0.55
15	7	12.4	0.050	0.0070	0.39	0.039	0.0041	0.39	0.45	0.47
	28	12.5	0.060	0.0080	0.44	0.022	0.0035	0.49	0.52	0.54
	56	12.5	0.065	0.0070	0.44	0.023	0.0051	0.48	0.52	0.53
	90	12.6	0.080	0.0050	0.45	0.024	0.0069	0.51	0.54	0.56
35	7	12.5	0.057	0.0060	0.44	0.023	0.0026	0.46	0.51	0.51
	28	12.5	0.071	0.0050	0.47	0.022	0.0094	0.49	0.55	0.54
	56	12.5	0.085	0.0040	0.46	0.015	0.018	0.50	0.55	0.55
	90	12.5	0.090	0.0040	0.45	0.0090	0.021	0.53	0.55	0.57

Tabla XVII. Caracterización Química de la FAP. CV-B. Na₂SO₄+NaCl.

%	t	pH	[OH ⁻]	[SO ₄ ⁼]	[Cl ⁻]	[Ca ²⁺]	[K ⁺]	[Na ⁺]	Σ(-)	Σ(+)
	(días)	(M)								
0	7	12.3	0.050	0.0080	0.35	0.031	0.036	0.39	0.42	0.49
	28	12.4	0.060	0.012	0.45	0.037	0.0019	0.48	0.53	0.56
	56	12.4	0.071	0.010	0.44	0.030	0.0010	0.49	0.53	0.55
	90	12.5	0.080	0.011	0.45	0.028	0.0014	0.49	0.55	0.55
15	7	12.5	0.058	0.0043	0.41	0.034	0.0090	0.39	0.48	0.47
	28	12.6	0.082	0.0061	0.45	0.009	0.013	0.51	0.54	0.54
	56	12.6	0.082	0.0048	0.43	0.017	0.011	0.51	0.52	0.55
	90	12.5	0.086	0.0037	0.44	0.016	0.021	0.49	0.53	0.54
35	7	12.5	0.058	0.0047	0.40	0.025	0.020	0.39	0.47	0.46
	28	12.5	0.075	0.0026	0.42	0.013	0.024	0.47	0.50	0.52
	56	12.5	0.076	0.0013	0.42	0.010	0.034	0.44	0.50	0.49
	90	12.6	0.085	8.1E-4	0.40	0.017	0.050	0.43	0.50	0.51

Fig. 60. Composición Química de la FAP versus tiempo.
CV-A. Bajo Agua.

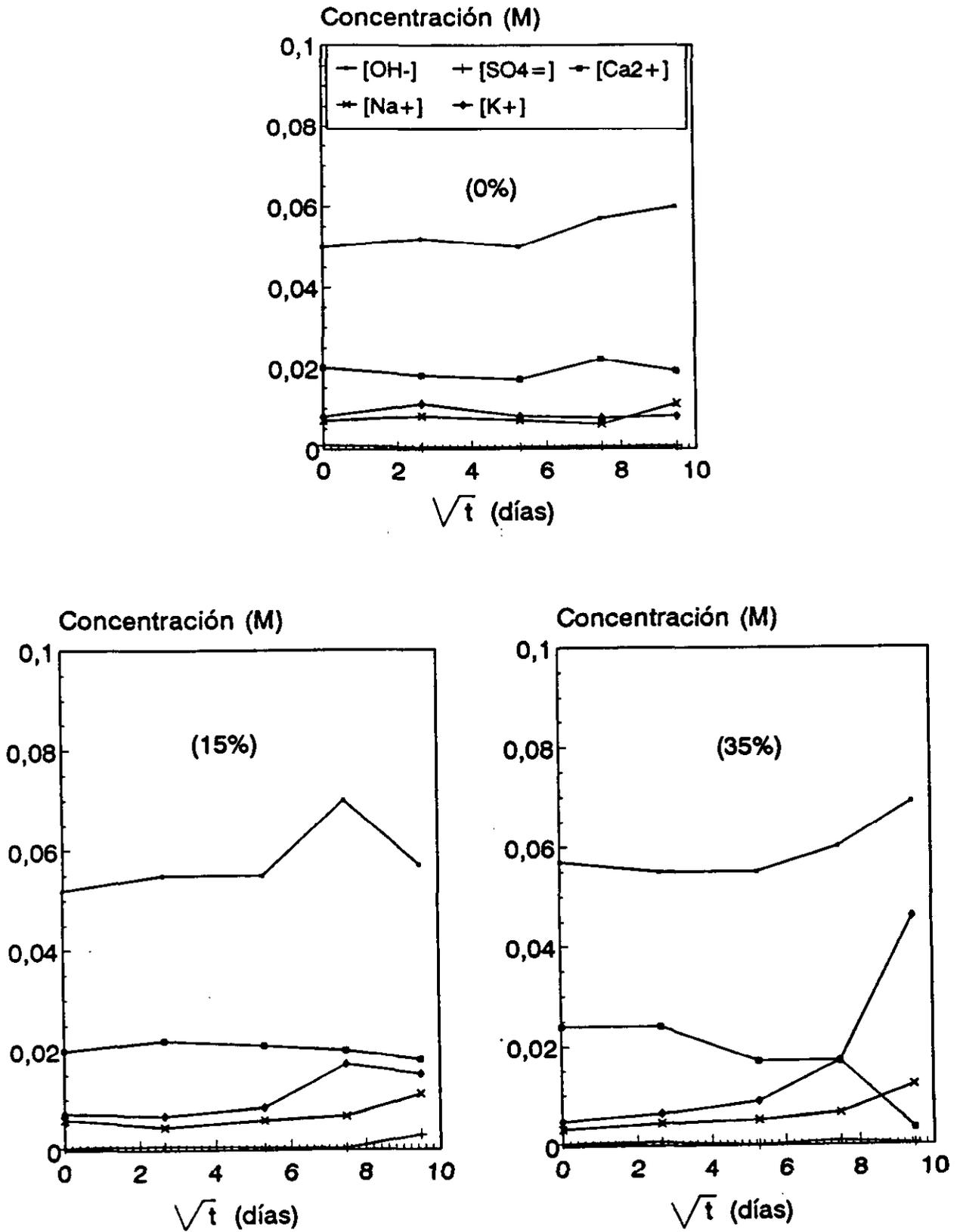


Fig. 61. Composición Química de la FAP versus Tiempo.
CV-B. Bajo Agua.

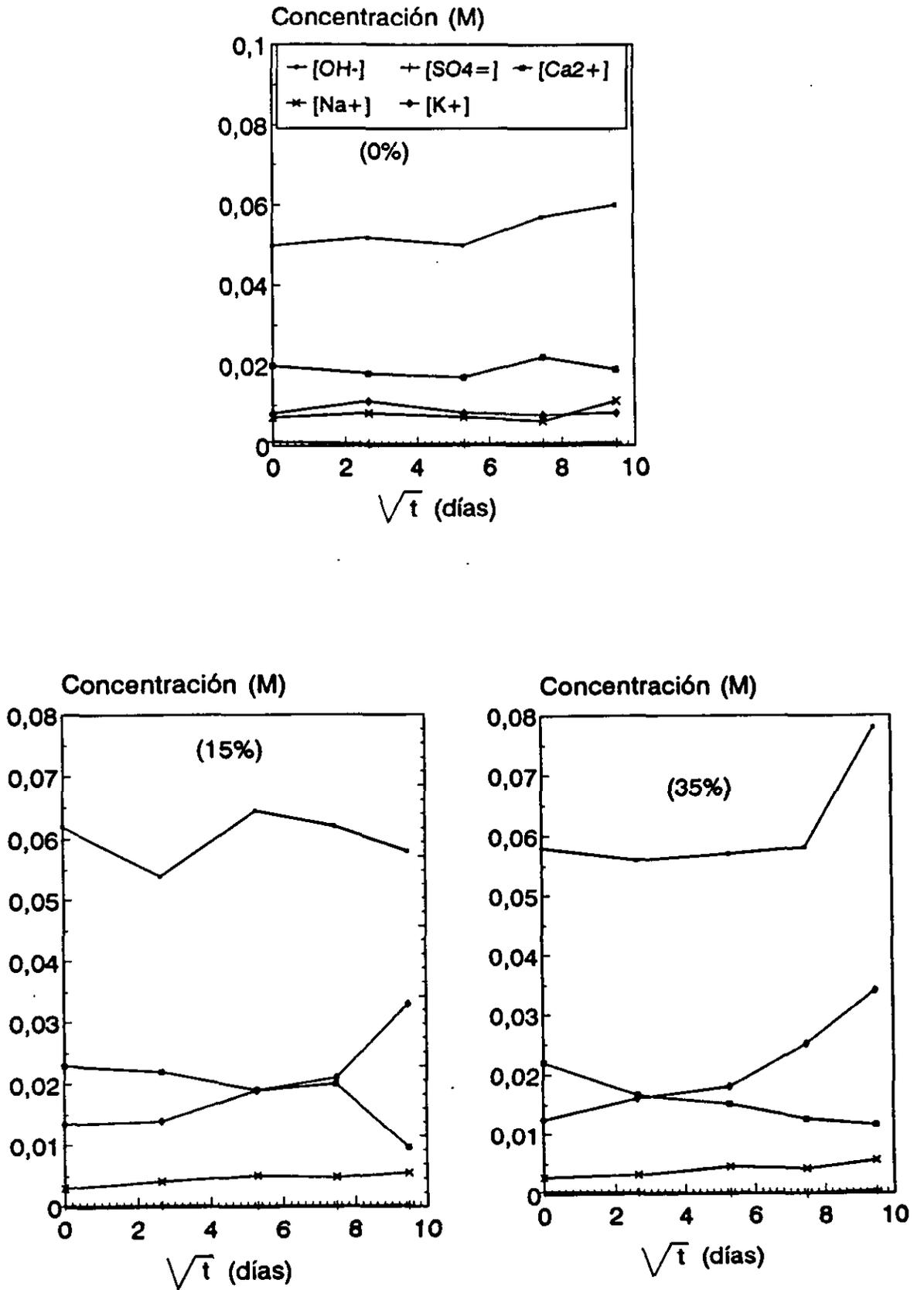


Fig. 62. Composición Química de la FAP versus Tiempo.
CV-A. Na₂SO₄.

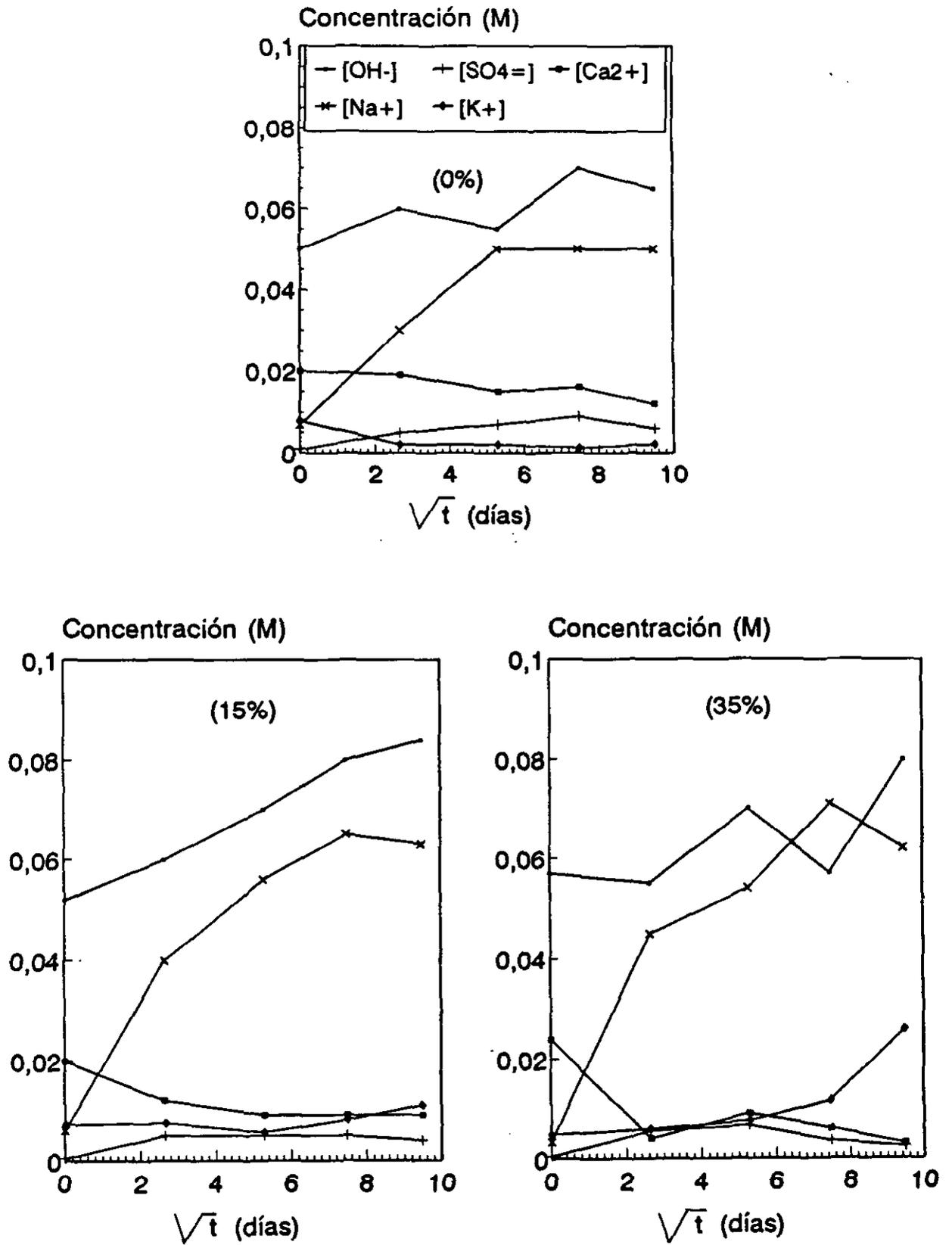


Fig. 63. Composición Química de la FAP versus Tiempo.
CV-B. Na₂SO₄.

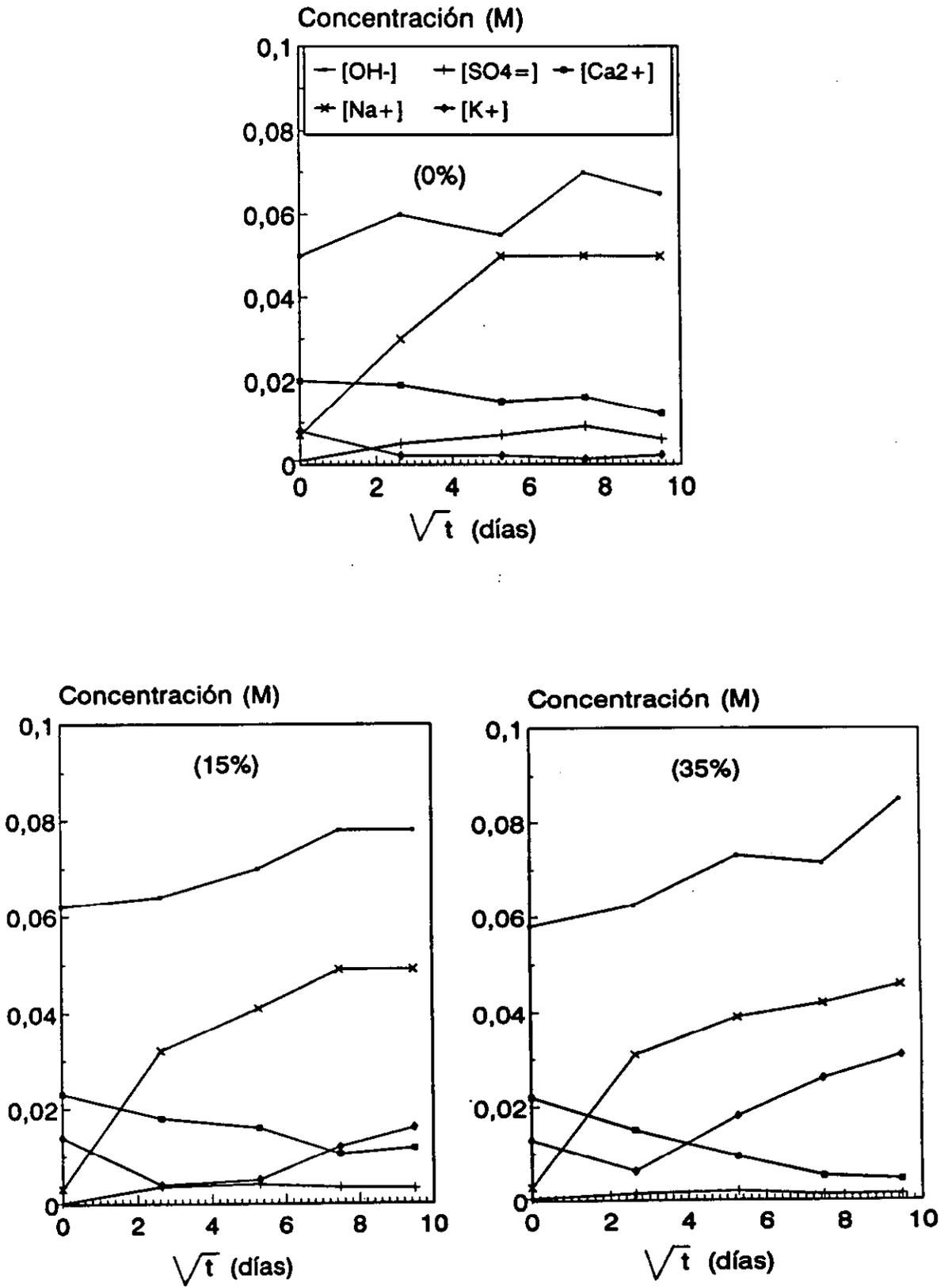


Fig. 64. Composición Química de la FAP versus Tiempo, CV-A. NaCl+Na₂SO₄.

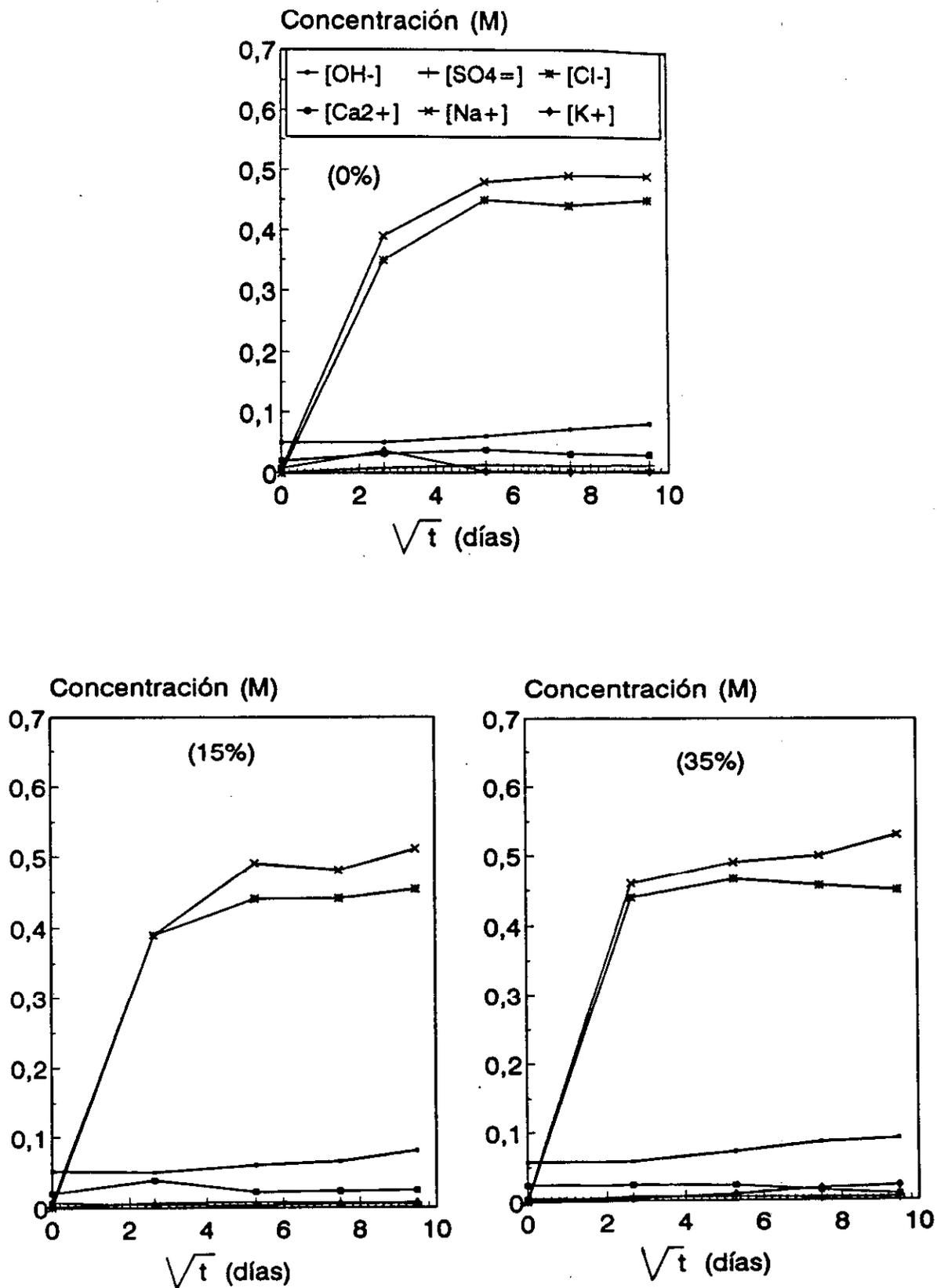
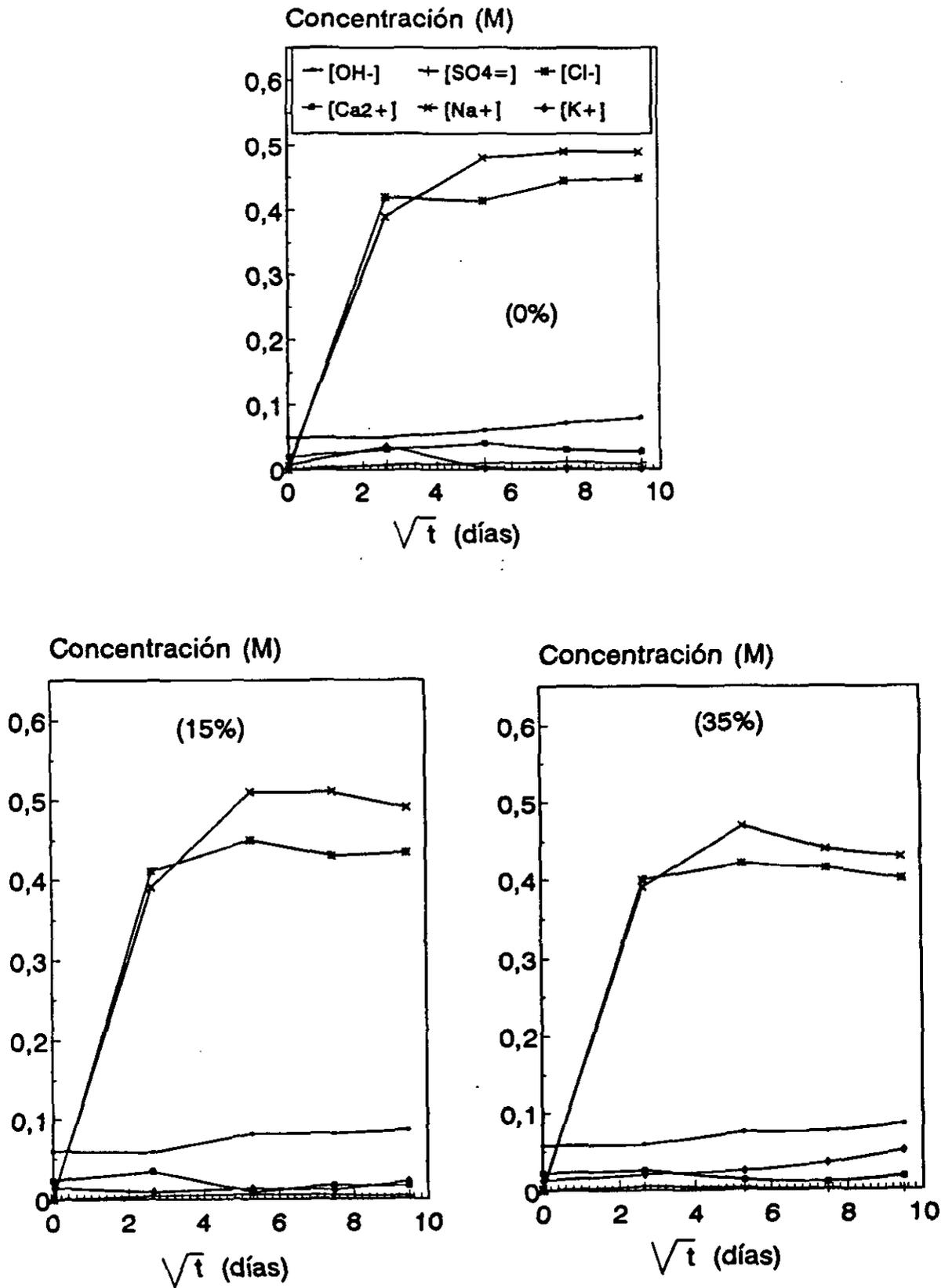


Fig. 65. Composición Química de la FAP versus Tiempo.
CV-B. NaCl+Na₂SO₄.



III.3.5. Físico-Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP).

Los resultados del estudio Físico-Químico de las FAP correspondientes a los materiales expuestos a la acción del agua se recogen en las Tablas XVIII y XIX; Tablas XX y XXI (Na_2SO_4) y Tablas XXII y XXIII ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$), para la CV-A y CV-B respectivamente.

Para este estudio, se ha seguido la metodología ya explicada en el apartado III.2.5.

Como se puede apreciar, bajo agua (Tablas XVIII y XIX), los valores de fuerza iónica bajan prácticamente un orden de magnitud, en comparación con los obtenidos al 100% de HR (Comparar con Tablas X y XI). Así mismo los valores de conductividad específica (σ) son del orden de la mitad. Se observa, para todos los materiales, muy poca variabilidad en función del tiempo de exposición, oscilando los valores de conductividad, prácticamente entre 0.009 y $0.0013 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Estos datos dan una idea de la situación de estabilidad microestructural de todos los materiales en este medio.

En el caso de los medios sulfatados y como resultado de la penetración de los iones correspondientes: Na^+ , Cl^- y SO_4^{2-} , los parámetros de fuerza iónica y conductividad aumentan, tanto más en el medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, debido a la mayor concentración iónica de Cl^- y Na^+ en las correspondientes FAP (Tablas XXII y XXIII).

Respecto a los factores de saturación de la portlandita, cuando el medio de exposición es el agua, al 0% de adición, se observan valores cercanos a 1 hasta los

28 días de exposición, a partir de los cuales comienzan a descender, indicando estados de in-saturación.

La presencia de la CV, hace descender considerablemente los valores del factor de saturación, (ver Tablas XVIII y XIX).

Este hecho, parecería indicar una consumición de iones Ca^{2+} y OH^- en la FAP debida a la existencia de reacciones secundarias, tales como la reacción puzolánica de las CV.

Los niveles de in-saturación alcanzados, en el caso del 0%, a edades largas de exposición, podrían ser interpretados como el resultado de una difusión de los iones Ca^{2+} y OH^- provocada por el agua externa.

De cualquier manera, de una forma general y a efectos comparativos, los factores de saturación en presencia de las CV siempre son inferiores a los correspondientes al 0%.

En los medios sulfatados, y de forma general, los factores de saturación descienden respecto a los valores obtenidos a $t=0$, tanto para el 0%, como en presencia de las CV.

Se observan los valores más bajos para el 35% de adición de CV.

Tabla XVIII. Caracterización Físico-Química de la FAP.
CV-A. Bajo Agua.

s	Tiempo	I	$\sigma (\times 10^{-3})$	$\gamma \pm$	$ \text{OH}^- $	$ \text{Ca}^{2+} $	$K_{s,ap}$	$K_{s,t}$	F_s
	(días)	(M)	$(\Omega^{-1}\text{cm})^{-1}$				$(\times 10^{-5})$	$(\times 10^{-5})$	
0	0	0.070	11	0.79	0.050	0.016	5.0	4.0	1.1
	7	0.070	10	0.76	0.050	0.014	4.9	3.5	0.95
	28	0.067	9.9	0.76	0.050	0.013	4.2	3.3	0.89
	56	0.080	10	0.68	0.040	0.015	7.1	2.4	0.65
	90	0.078	11	0.69	0.032	0.013	6.8	1.3	0.35
15	0	0.070	10	0.77	0.025	0.015	5.4	0.94	0.25
	7	0.078	9.4	0.65	0.025	0.014	6.7	0.88	0.24
	28	0.077	11	0.77	0.025	0.016	6.4	1.0	0.27
	56	0.087	11	0.60	0.025	0.012	9.8	0.75	0.20
	90	0.083	11	0.71	0.025	0.013	5.8	0.81	0.22
35	0	0.081	10	0.69	0.040	0.017	7.8	2.7	0.73
	7	0.082	11	0.70	0.020	0.017	7.3	0.68	0.18
	28	0.069	11	0.76	0.025	0.013	5.1	0.81	0.22
	56	0.077	12	0.73	0.040	0.012	6.1	1.9	0.51
	90	0.071	13	0.70	0.040	0.0023	1.6	0.37	0.10

Tabla XIX. Caracterización Físico-Química de la PAP.
CV-B. Bajo Agua.

t	Tiempo	I	$\sigma (\times 10^{-3})$	$\gamma \pm$	$ \text{OH}^- $	$ \text{Ca}^{2+} $	$K_{s,ap}$	$K_{s,t}$	P_s
	(días)	(M)	$(\Omega^{-1}\text{cm})^l$				$(\times 10^{-5})$	$(\times 10^{-5})$	
0	0	0.074	11	0.79	0.050	0.016	5.0	4.0	1.1
	7	0.072	10	0.76	0.050	0.014	4.9	3.5	0.95
	28	0.067	9.9	0.76	0.050	0.013	4.3	3.3	0.89
	56	0.080	10	0.68	0.040	0.015	7.1	2.4	0.65
	90	0.078	11	0.69	0.032	0.013	6.8	1.3	0.35
15	0	0.086	11	0.66	0.040	0.015	8.8	2.4	0.65
	7	0.081	11	0.74	0.032	0.016	10.2	1.6	0.43
	28	0.083	11	0.66	0.032	0.012	7.8	1.2	0.32
	56	0.084	11	0.66	0.040	0.013	7.7	2.1	0.57
	90	0.068	12	0.75	0.040	0.0072	3.7	1.2	0.32
35	0	0.081	10	0.61	0.040	0.013	7.4	2.1	0.57
	7	0.071	9.9	0.68	0.032	0.012	5.1	1.2	0.32
	28	0.070	9.9	0.67	0.032	0.010	4.9	1.0	0.27
	56	0.068	10	0.68	0.040	0.0088	4.4	1.4	0.38
	90	0.083	12	0.58	0.050	0.0070	7.3	1.8	0.49

Tabla XX. Caracterización Físico-Química de la PAP.
CV-A. Na₂SO₄.

%	Tiempo	I	$\sigma(x10^{-3})$	$\gamma \pm$	$ \text{OH}^- $	$ \text{Ca}^{2+} $	$K_{s.ap.}$	$K_{s.t.}$	F_s
	(días)	(M)	$(\Omega^{-1}\text{cm})^{-1}$				$(x10^{-5})$		
0	7	0.094	12	0.69	0.040	0.013	6.8	2.1	0.57
	28	0.097	12	0.73	0.032	0.011	4.5	1.1	0.30
	56	0.11	13	0.63	0.040	0.010	7.8	1.6	0.43
	90	0.095	12	0.69	0.040	0.0084	5.1	1.3	0.35
15	7	0.088	12	0.72	0.032	0.0086	4.3	0.88	0.24
	28	0.12	13	0.69	0.040	0.0062	4.4	0.99	0.27
	56	0.10	14	0.65	0.040	0.0058	5.8	0.93	0.25
	90	0.10	13	0.62	0.050	0.0056	6.4	1.4	0.38
35	7	0.072	11	0.71	0.032	0.0028	1.2	0.29	0.078
	28	0.097	14	0.72	0.050	0.0065	4.4	1.6	0.43
	56	0.089	9.9	0.59	0.025	0.0035	1.9	0.22	0.059
	90	0.095	16	0.64	0.040	0.0019	1.9	0.30	0.081

Tabla XXI. Caracterización Físico-Química de la FAP.
CV-B. Na₂SO₄.

t	Tiempo	I	$\sigma (\times 10^{-3})$	$\gamma \pm$	$ \text{OH}^- $	$ \text{Ca}^{2+} $	$K_{s.ap.}$	$K_{s.t.}$	F_s
	(días)	(M)	$(\Omega^{-1}\text{cm})^l$				$(\times 10^{-5})$	$(\times 10^{-5})$	
0	7	0.094	12	0.69	0.040	0.013	6.8	2.1	0.57
	28	0.097	12	0.73	0.032	0.011	4.5	1.1	0.30
	56	0.11	13	0.63	0.040	0.010	7.8	1.6	0.43
	90	0.095	12	0.70	0.040	0.0084	5.1	1.3	0.35
15	7	0.093	12	0.67	0.040	0.012	7.4	1.9	0.51
	28	0.098	12	0.66	0.040	0.010	7.8	1.6	0.43
	56	0.097	14	0.68	0.050	0.0068	6.1	1.7	0.46
	90	0.10	14	0.64	0.050	0.0077	7.3	1.9	0.51
35	7	0.083	12	0.71	0.040	0.011	5.8	1.8	0.49
	28	0.087	13	0.66	0.040	0.0061	5.0	0.98	0.26
	56	0.083	13	0.69	0.050	0.0036	2.6	0.90	0.24
	90	0.093	15	0.67	0.050	0.0030	3.3	0.75	0.20

Tabla XXII. Caracterización Físico-Química de la FAP.
CV-A. Na₂SO₄+NaCl.

s	Tiempo	I	$\sigma (\times 10^{-3})$	$\gamma \pm$	$ \text{OH}^- $	$ \text{Ca}^{2+} $	$K_{s.ad.}$	$K_{s.t.}$	F_s
	(días)	(M)	$(\Omega^{-1}\text{cm})^{-1}$				$(\times 10^{-5})$	$(\times 10^{-5})$	
0	7	0.49	34	0.54	0.020	0.017	7.8	0.68	0.18
	28	0.59	44	0.58	0.025	0.021	13	1.3	0.35
	56	0.58	43	0.56	0.025	0.017	15	1.1	0.30
	90	0.59	43	0.54	0.032	0.015	18	1.5	0.41
15	7	0.56	39	0.60	0.025	0.023	9.8	1.4	0.38
	28	0.56	43	0.57	0.032	0.012	7.9	2.3	0.62
	56	0.55	43	0.57	0.032	0.013	9.7	1.3	0.35
	90	0.58	44	0.55	0.040	0.013	15	2.1	0.57
35	7	0.54	42	0.58	0.032	0.013	7.5	1.3	0.35
	28	0.57	44	0.56	0.032	0.012	11	1.2	0.32
	56	0.56	45	0.56	0.032	0.0084	11	0.86	0.23
	90	0.57	45	0.55	0.032	0.0050	7.3	0.51	0.14

Tabla XXIII. Caracterización Físico-Química de la PAP.
CV-B. Na₂SO₄+NaCl.

t	Tiempo	I	σ ($\times 10^{-3}$)	$\gamma \pm$	OH ⁻	Ca ²⁺	K _{s,ap.}	K _{s,t.}	F _s
	(días)	(M)	($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)				($\times 10^{-5}$)	($\times 10^{-5}$)	
0	7	0.49	34	0.54	0.020	0.017	7.8	0.68	0.18
	28	0.59	44	0.58	0.025	0.021	13	1.3	0.35
	56	0.58	43	0.56	0.025	0.017	15	1.1	0.30
	90	0.59	43	0.54	0.032	0.015	18	1.5	0.41
15	7	0.51	35	0.51	0.032	0.018	11	1.8	0.49
	28	0.56	43	0.54	0.040	0.0046	5.8	0.74	0.20
	56	0.56	40	0.51	0.040	0.0087	11	1.4	0.38
	90	0.55	39	0.50	0.032	0.0080	12	0.82	0.22
35	7	0.49	34	0.51	0.032	0.013	8.4	1.3	0.35
	28	0.53	37	0.50	0.032	0.0065	7.3	0.67	0.18
	56	0.50	38	0.53	0.032	0.0053	5.8	0.54	0.15
	90	0.53	40	0.52	0.040	0.0088	12	1.4	0.38

IV DISCUSSION

IV. DISCUSIÓN

A. Influencia de las Cenizas Volantes en las Reacciones de Hidratación del Cemento: Cambios Microestructurales.

Como ya se ha mencionado, las reacciones de hidratación del cemento son la integral de una serie de procesos individuales de hidratación, que se superponen en el tiempo, interfiriéndose sus cinéticas. Debido a esta complejidad de los parámetros que intervienen, el estudio de los mecanismos reguladores de la hidratación del cemento y su modelización presentan grandes dificultades. Una dificultad añadida es el carácter de gel de los nuevos productos hidratados, que hace más problemática su caracterización.

En general, a edades cortas, los diferentes investigadores han llegado a un consenso según el cual, parece que la composición química de la fase acuosa juega un importante papel como reguladora de la cinética de hidratación.

Concretamente, la hidratación avanzará en función de los niveles de saturación de los iones Ca^{2+} y OH^- y de la capacidad de nucleación y crecimiento de las nuevas fases hidratadas.

A edades más avanzadas, la hipótesis más generalizada se centra en la difusión de las especies iónicas y moléculas de agua y principalmente los iones silicato, (debido a su baja concentración y poca movilidad en la fase acuosa), a través de la interfase creada entre partículas sin hidratar, como la controlante del proceso, (Taylor (1990), Gartner y col. (1989)).

En presencia de cenizas volantes, la complejidad aumenta, debido a la reacción puzolánica. La hidratación del cemento y reacción puzolánica no transcurren

independientemente. Los álcalis, sulfatos, cal y posibles productos orgánicos solubles en agua procedentes de las CV, pueden afectar la composición de la fase acuosa, así como a las reacciones de superficie y procesos de nucleación y cristalización de los nuevos productos hidratados, especialmente a edades cortas de la hidratación del cemento. De la misma manera, la reacción puzolánica, puede verse afectada por la composición química de la fase acuosa específica de cada tipo de cemento.

Es por esto por lo que los estudios, a un nivel básico de conocimiento, son imprescindibles, con cada tipo de ceniza y cada tipo de cemento.

Aunque existe una información bastante amplia sobre las cenizas volantes y su empleo en el hormigón, sin embargo, muy poco de ésta contribuye al entendimiento de las interacciones entre el cemento Portland y la ceniza específica, durante los procesos de hidratación y endurecimiento. Sólo el conocimiento de dichas interacciones puede sentar las bases imprescindibles para la predicción y mejora de las prestaciones de las cenizas volantes en el hormigón.

Como ya se mencionó en la Introducción, un gran número de autores, concluyeron que, después del período cinético de inducción, la presencia de cenizas volantes, aceleraba la hidratación del cemento. Este fenómeno lo atribuían a un aumento de la disolución del cemento, debido a la adsorción de iones Ca^{2+} y OH^- de la fase acuosa sobre las partículas de las cenizas.

De esta manera, los niveles de concentración de estos iones disminuye en la FAP, favoreciendo la disolución del cemento, Takemoto y Uchikawa (1980), Abdul-Maula y Odler (1981).

Otros autores (Huang (1981), Taylor (1985)), manifestaron que, el efecto acelerante, se debe además, al aumento de superficie aportado por las partículas de las cenizas, sobre las que los nuevos productos hidratados nuclearían y crecerían más fácilmente.

En el caso de las CV españolas aquí estudiadas y de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de difracción de rayos X (Fig. 13), se observó un aumento del grado de hidratación de la alita, en presencia de las CV, más acentuado en el caso de la CV-B. Este comportamiento sucedía hasta los 21 días de hidratación, comenzando a disminuir posteriormente.

Así mismo, de los resultados del estudio termoanalítico (Fig. 17), se vió que el contenido relativo de portlandita (Ca(OH)_2) era superior al del cemento (0%) a 1 día de hidratación, en el caso de la CV-B, y a 7 días en el caso de la CV-A, comenzando a disminuir posteriormente, debido sin duda a la activación de la reacción puzolánica de las CV. Similares conclusiones se derivaban del contenido en agua de gel (Fig. 18).

Respecto a los mecanismos (citados anteriormente), responsables de este comportamiento, a partir de los resultados de microscopía electrónica de las muestras hidratadas durante 1 día (Fig. 20), se vió cómo las superficies de las partículas esféricas de las cenizas se cubrían de agujas de geles hidratados, favoreciendo por tanto su nucleación y crecimiento. Este fenómeno se observó más claramente en el caso de la CV-B, debido sin duda al menor tamaño de sus partículas, por lo que este tipo de ceniza acelera en un mayor grado la hidratación del cemento.

De los niveles de saturación de los iones Ca^{2+} y OH^- en la FAP (Tablas X y XI), se vió que, tanto en el caso del cemento (0%) como en sus mezclas con las CV, se producían secuencias repetitivas de in-saturación-sobre-saturación, hasta edades de 56 días, en el caso del 0% y 15% de adición, y hasta 21 días en el caso del 35% de adición. Sin embargo, los factores de saturación a 1 día, eran inferiores en presencia de las CV.

Este comportamiento se ajusta perfectamente al modelo propuesto por los autores antes citados y según los cuales, la adsorción de iones Ca^{2+} y OH^- de la fase acuosa sobre las partículas de las CV, provocaría una in-saturación y posterior

disolución masiva del cemento anhidro. A continuación vendría un proceso de sobresaturación y posterior nucleación y crecimiento de portlandita y geles hidratados. Es decir, la hidratación avanzaría, a edades cortas, en estados secuenciales y repetitivos de: insaturación-disolución del cemento-sobresaturación-nucleación y crecimiento de fases hidratadas-insaturación.

Estas secuencias irían siendo cada vez menos significativas, hasta alcanzar un equilibrio termodinámico.

Con el tiempo, y debido a la interferencia con la reacción puzolánica, el equilibrio se vería afectado, comenzando de nuevo dichas secuencias, que ya transcurrirían más lentamente, debido a las nuevas interfases creadas en la microestructura porosa del material endurecido.

Así pues, el mecanismo de la reacción puzolánica, transcurriría vía disolución y estaría regulado por la composición química de la fase acuosa contenida en los poros del material.

Respecto a los cambios estructurales que la presencia de las CV produce en el material, y en lo referente a la porosidad, los datos aportados por los autores, a partir de medidas por intrusión de mercurio, muestran una mayor porosidad total de los materiales fabricados con CV: Feldman (1981), (1983), (1984); Manmohan y Mehta (1981); Mehta y Gjorv (1982); Marsh y Col. (1985); Tenoutasse and Marion (1987); Costa y Massazza (1987); Cook y Col. (1987); Day y Marsh (1988), entre otros. Este aumento de porosidad, se observa sobre todo en los poros capilares de tamaños $< 0.05\mu\text{m}$. Hay que señalar algunos problemas de la técnica, derivados de las altas presiones de intrusión y que según han comprobado Feldman (1984) (1991) y Day y Col. (1988) entre otros, puede romper la estrecha interconexión entre los poros, contribuyendo a un aumento de la porosidad total. Así mismo, el tipo de pretratamiento de las muestras relacionado con su desgasificación, puede influir en el resultado final (Hearn y Hooton (1992), Moukwa y Aitain (1988)).

Los resultados de porosidad obtenidos en el presente trabajo (Figs. 27, 28 y 29), se encuentran en la misma línea de los obtenidos por los autores previamente citados. Es decir, la presencia de las CV aumenta la porosidad total y principalmente los poros capilares de tamaños $< 0.05\mu\text{m}$.

A edades cortas, cuando no hay actividad puzolánica, las cenizas actúan como un material inerte, y por lo tanto el agua libre (espacios porosos) será mayor. Cuando la actividad puzolánica comienza, la generación de geles resultantes rellena los huecos disponibles, densificando y homogeneizando la microestructura.

Este fenómeno quedaba reflejado en las microfotografías de las Figs. 25 y 26, donde se apreciaba cómo las cenizas aumentan su adherencia en la interfase con el resto de la pasta.

Estos cambios microestructurales inciden en la principal propiedad mecánica de estos materiales: La resistencia.

Aunque hay toda una serie de aportaciones bibliográficas, donde se describen interrelaciones entre la microestructura de un material cementicio y concretamente la porosidad, y sus propiedades mecánicas, sin embargo, el problema está lejos de ser resuelto: Powers (1958), Mehta (1985) (1989), Pratt (1987), Parrot (1987), Borovsky y Bozhinov (1987), Atzeni y Col. (1987), Sum y Su (1987), Odler y Maula (1987), Dragicevic y Rsumovic (1987), Popovics (1987), Haque y Kayyali (1989), Xu y col. (1993).

En general, se ha encontrado que la porosidad total, incluyendo tamaños de diámetro de poro $> 0.005\mu\text{m}$, tiene una influencia negativa en las resistencias mecánicas.

El tipo de correlaciones aportadas entre datos de porosidad y resistencia mecánica a compresión, suelen ajustarse a funciones de tipo exponencial inversas, o bien funciones lineales inversas. El problema es, que las pendientes varían según

el tipo específico de material, por lo que estas correlaciones no se ajustan a un comportamiento universal.

Además, las medidas de porosidad, varían según el método empleado, representando una dificultad añadida al comparar las conclusiones de los diferentes autores.

En este trabajo, y dada la gran cantidad de datos experimentales, se ha considerado de interés establecer correlaciones empíricas entre los valores de resistencias mecánicas a flexo-tracción y: agua libre, agua de gel (medidas por TG), y porosidad (medida por intrusión de mercurio).

El agua libre, como se explicó en el apartado de Análisis Térmico, representa, el agua no combinada que permanece encerrada en los espacios huecos (poros), siendo el solvente de la fase acuosa de los poros (FAP). En otras palabras, el agua libre es el origen de los poros capilares.

Como se puede ver en la Fig. 66, se ha encontrado una correlación inversa de tipo exponencial con un coeficiente de correlación $r = -0.86$:

$$R_f = 6.25 e^{-0.13A_1} \quad [13]$$

donde: R_f es la resistencia a flexotracción, A_1 es el agua libre (%) y 6.25 es la resistencia para $A_1=0$.

Ya que el responsable de la generación de resistencias mecánicas es fundamentalmente el gel CSH, formado en la reacción de hidratación de la alita y en la reacción puzolánica de las cenizas, se creyó conveniente y de gran utilidad, la búsqueda de algún tipo de correlación entre ambos parámetros: gel CSH-Resistencia.

La cuantificación del gel CSH es prácticamente imposible de establecer, pero

sin embargo, es posible cuantificar el "Agua de Gel", es decir las moléculas de agua estructurales. Esta cuantificación se realizó por Análisis Termogravimétrico y se comentó anteriormente en la Fig. 18.

El enfrentamiento de ambos parámetros: Agua de Gel-Resistencia, ha dado lugar a una correlación directa del tipo exponencial con un coeficiente de correlación $r = 0.90$ (Fig. 67).

$$R_f = 1.1 e^{0.17A_g} \quad [14]$$

donde: R_f es la Resistencia a flexotracción; 1.1 el valor correspondiente al agua de Gel 0% y A_g es el agua de gel (%).

En la Bibliografía no se han encontrado antecedentes de este tipo de correlaciones, entre datos de TG y Resistencia, por lo que se destaca la originalidad de los resultados. Así mismo, se destaca el valor del coeficiente de correlación: $r = 0.90$, que para este tipo de materiales tan heterogéneos puede ser considerado como bastante aceptable.

Finalmente, en la Fig. 68, se dan las correlaciones obtenidas entre los datos de porosidad total y resistencia.

Para la confección de esta Figura se han incluido los datos de las muestras sometidas a la acción de los medios Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$. Como se puede ver, lógicamente se obtiene una correlación del mismo tipo a la correspondiente al agua libre (Fig. 66).:

$$R_f = 3.82 e^{-0.06Pt} \quad [15]$$

El menor coeficiente de correlación $r = -0.74$, se atribuye a la técnica de medida empleada que, como se comentó anteriormente está sujeta a mayores errores experimentales.

Fig. 66. Resistencia versus Agua Libre.
CV-A y CV-B.

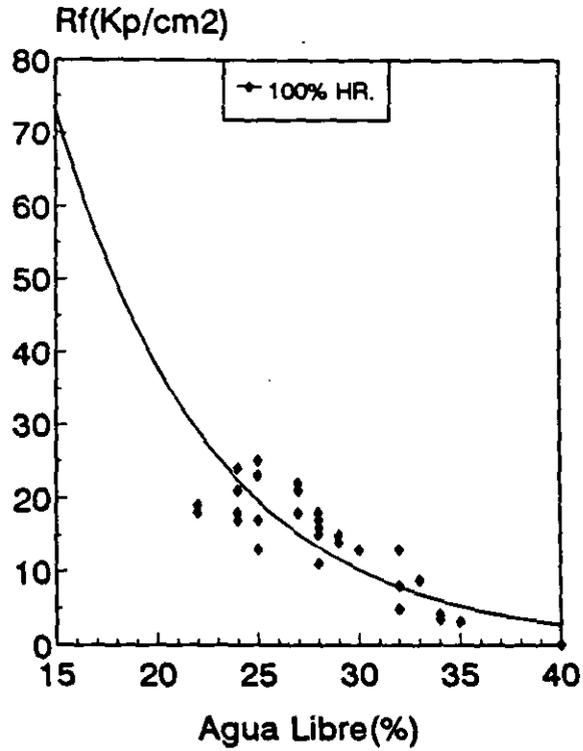


Fig. 67. Resistencia versus Agua de Gel.
CV-A y CV-B.

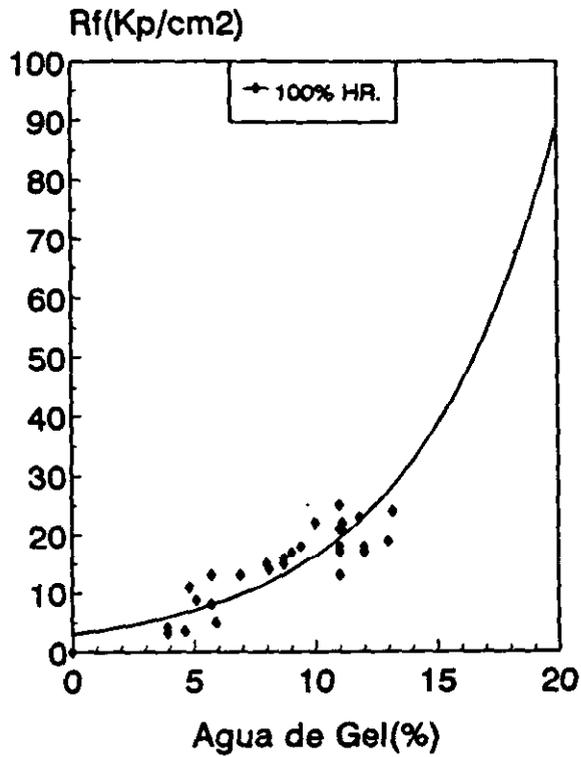
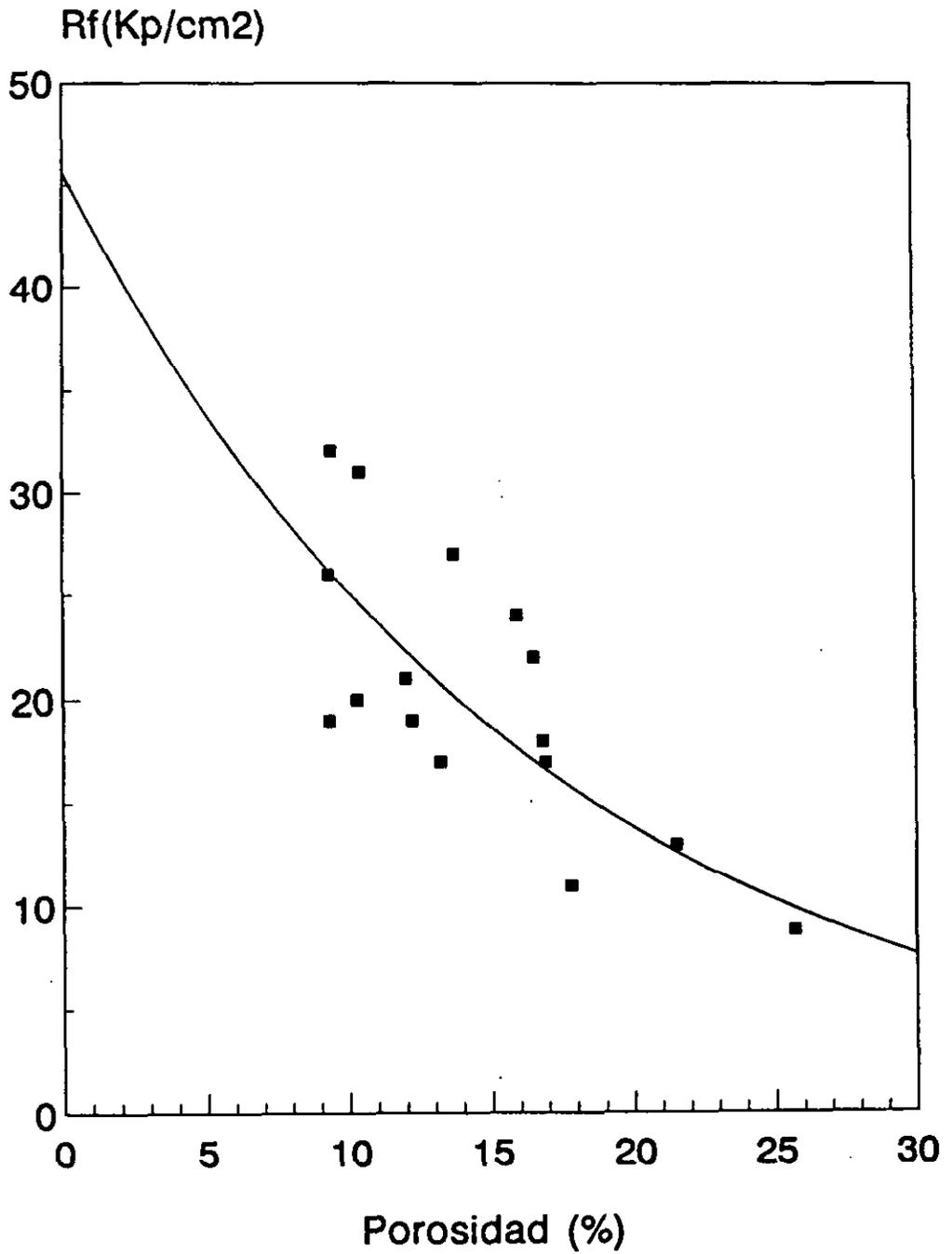


Fig. 68. Porosidad versus Resistencia.
0%, CV-A-35% y CV-B-35%.



B. Influencia de las Cenizas Volantes en la Composición Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)

Los altos niveles de alcalinidad que alcanza la FAP del cemento Portland hidratado (pH=13-14), en determinadas circunstancias, son perjudiciales desde el punto de vista de la estabilidad de estos materiales. Estas circunstancias son, por ejemplo, todas las reacciones que se pueden producir con generación de geles altamente expansivos, en las que estén involucrados los iones OH^- , Na^+ y K^+ . Un ejemplo típico es la reacción árido-álcali que a su vez puede transcurrir a través de la parte silíceo reactiva del árido o de la dolomita.

Sin profundizar demasiado en esta problemática, diremos que, en algunos casos, los áridos pueden estar constituidos por sílice amorfa, o cristalina pero finamente dividida, es decir muy reactiva, o pueden ser dolomíticos.

La sílice, en un medio altamente alcalino, tenderá a disolverse y combinarse con los OH^- , Na^+ y K^+ , formando geles laminares de silicatos sódico o potásico con una gran capacidad de adsorción de moléculas de H_2O , produciéndose expansiones de sus espaciados interlaminares, con generación de tensiones mecánicas en la estructura total del material y, por lo tanto fisuraciones y pérdida de resistencia.

En el caso de los componentes carbonatados, el fenómeno expansivo se denomina desdolomitización de los áridos. El carbonato doble, de calcio y magnesio (dolomita), reacciona con los álcalis formando brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) expansiva, carbonato cálcico y carbonato alcalino. Este último se disuelve regenerando el álcali en la FAP y progresando indefinidamente el ataque, hasta la total desintegración de los áridos.

Estas graves situaciones, se están dando en países como EE.UU y Reino Unido ya desde los años 40.

Aunque los altos niveles de alcalinidad de la FAP, pueden ser peligrosos, en determinadas circunstancias relacionadas con la reactividad de los áridos, por ejemplo, algunos autores, Fraay y col. (1989) (1990) y Berry y col. (1990), constataron una activación de la puzolanicidad debida precisamente a la disolución de las partes vítreas de las cenizas volantes en dichos medios alcalinos.

De los resultados analíticos mostrados en las Figs. 31 y 32, se deducía que los niveles de alcalinidad alcanzados en la FAP del cemento (0%) no eran muy elevados, oscilando los valores de pH entre 12.5 y 13.3. Sin embargo, en presencia de las CV, se observaba un aumento general de dichos niveles a partir de 21 días, que se atribuían a la disolución de una parte de los álcalis de dichos materiales.

Si se considera que la reacción puzolánica tiene lugar "vía disolución" de las cenizas, ese aumento de álcalis observado podría servir de indicativo para detectar el comienzo de dicha reacción. Así pues, los 21 días serían el período de inducción de incubación de la reacción puzolánica comentado por Mehta (1989).

Este período de incubación parece confirmarse por el resto de los datos discutidos en el apartado anterior.

Sin embargo, puede plantearse un interrogante relacionado con ese supuesto mecanismo "vía disolución", propuesto para la reacción puzolánica. ¿Dónde están las especies iónicas procedentes de las fases alumínicas y silíceas de las cenizas, por ejemplo, ya que no se han encontrado en las FAP analizadas?

Una posible explicación a este interrogante, puede ser, que dichas especies, dado su gran tamaño, se queden adsorbidas sobre las superficies de las partículas, reaccionando a continuación con los iones Ca^{2+} y OH^- para formar los geles, producto de la reacción puzolánica [1] ya mencionada.

Otro aspecto interesante relacionado con los datos de la FAP, es la posible

evaluación de la actividad puzolánica de las CV.

Fratini ya en 1954 se interesó en desarrollar un ensayo para la determinación cualitativa de dicha actividad puzolánica. El famoso ensayo de Fratini, (explicado en el apartado I.2), fué un gran éxito y ha sido y se está empleando masivamente en la actualidad.

Sin embargo, y aunque desde 1973 gracias a Longuet que diseñó el aparato adecuado para la extracción de la FAP, se ha tenido la posibilidad de aplicar dicho ensayo de Fratini directamente a datos analíticos de la FAP, no se ha encontrado ningún trabajo al respecto.

En la presente investigación, se ha pensado que la FAP extraída puede ser una herramienta de gran utilidad para la evaluación cuantitativa de la reactividad puzolánica de las CV.

Las ventajas respecto al ensayo de Fratini son:

(1) Se opera, no con disoluciones sintéticas, sino con las disoluciones reales directamente en contacto con el material hidratado (in situ).

(2) Se opera con actividades iónicas y no con concentraciones, por lo que se elimina la influencia de la fuerza iónica del medio en la constante termodinámica del producto de solubilidad de la portlandita.

Así pues, en la Fig. 69, se ha representado la evolución de las actividades iónicas del Ca^{2+} versus OH^- , de una forma similar a los diagramas de Fratini (Fig. 9). La línea continua exponencial representa el estado de equilibrio según la constante termodinámica del producto de solubilidad de la portlandita.

La interpretación de estos diagramas sería similar a los de Fratini: Los puntos

situados por encima de la curva, indicarían estados de sobre-saturación (sin reacción puzolánica), y los situados por debajo, indicarían insaturación (con reacción puzolánica).

Como se puede apreciar en la Fig. 69, en presencia de la CV, los puntos, a excepción de 2 valores, se sitúan marcadamente por debajo de la curva.

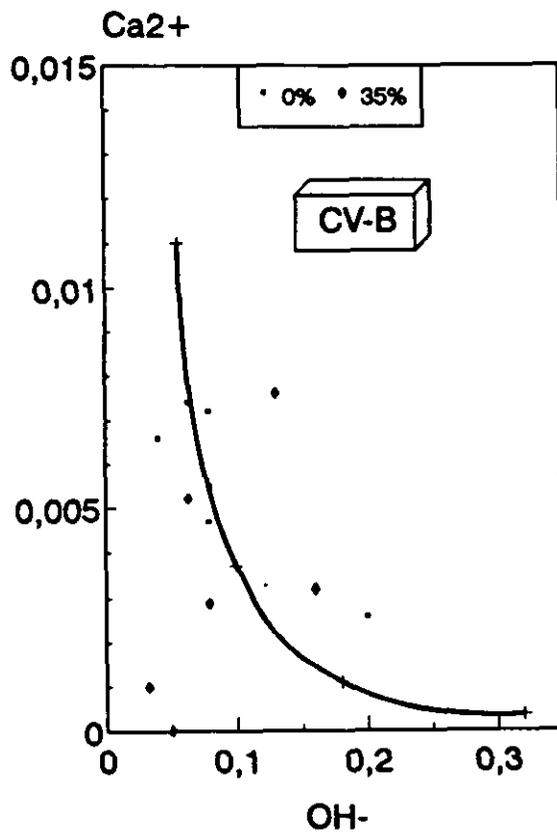
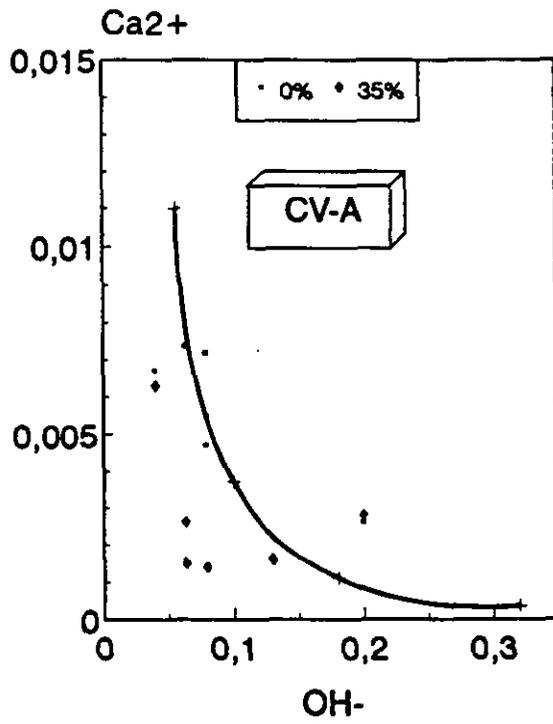
Las excepciones a este comportamiento, corresponden a datos de las primeras edades, donde todavía no hay reacción puzolánica. En el caso del cemento (0%), sólo un valor, correspondiente a 90 días, se sitúa claramente por debajo. A 90 días se ha producido algo de carbonatación, lo que justificaría el estado de in-saturación encontrado.

Hay que señalar, que cualquier reacción, no solamente la puzolánica, que involucre iones Ca^{2+} y OH^- , quedaría reflejada en estos diagramas, por lo que el interés de los mismos se extiende, por ejemplo, a todas las reacciones agresivas o no, que puedan alterar o mejorar la estabilidad del material.

La mayor dificultad con que se encuentran los autores que estudian cualquier equilibrio termodinámico que transcurra entre las fases sólidas de estos materiales y la FAP, es el valor correcto de los coeficientes de actividad iónicos. Así, algunos autores han encontrado estados de no saturación de la portlandita, por ejemplo en las FAP de cemento Portland hidratado, al aplicar un determinado modelo para el cálculo de los coeficientes de actividad, mientras que para los mismos datos analíticos, se encuentran estados de sobre-saturación, al aplicar otro modelo al cálculo de dichos coeficientes, encontrándose evidentes contradicciones en la bibliografía consultada (Weiping (1992)).

La fiabilidad de un modelo se basa en la capacidad de acercarse al comportamiento real de un proceso, según esto, el modelo empírico propuesto en este trabajo podría ser una aportación importante por el razonable ajuste encontrado.

Fig. 69. Actividad Iónica
Ca²⁺ Versus OH⁻.
100% HR.



C. Durabilidad en los Medios Ambientales:



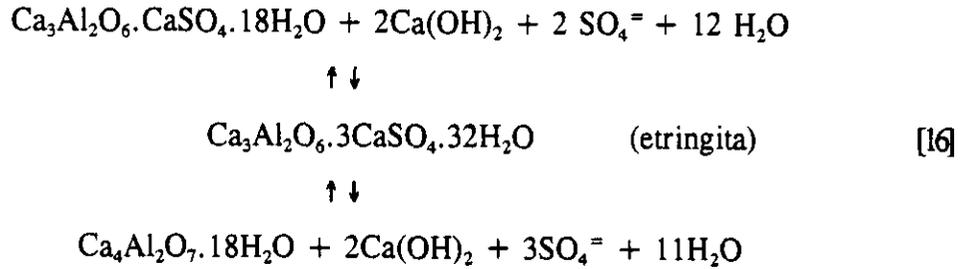
Cambios Microestructurales.

En condiciones normales (ausencia de reacciones secundarias producidas por agresivos externos o internos), el volumen de la mezcla inicial, cemento+agua o cemento+árido+agua, se mantiene constante a lo largo del proceso de endurecimiento (reacciones de hidratación). Pero, además, la estabilidad dimensional del material acabado se asegura por una cierta elasticidad (reversibilidad), que actúa tanto si el material se somete a cargas externas, produciendo desplazamientos de la FAP, o por alteraciones del contenido de agua de dicha FAP, provocados por cambios de humedad relativa ambiental, (Powers (1958) (1960), Soroka (1979), Feldman y Sereda (1968) (1970)).

Entre los principales procesos que pueden producir alteraciones de tipo irreversible en la estabilidad dimensional de este tipo de microestructuras están: hielo-deshielo, reacción árido-álcali y ataques por sulfatos. En todos los casos se genera un aumento irreversible del volumen total de la microestructura, originado bien por cristalización de moléculas de agua, o bien por formación de geles expansivos en el interior de los poros.

Sin embargo, dichos geles, dependiendo del mecanismo de su formación, pueden resultar no expansivos.

En el caso concreto de los iones $\text{SO}_4^{=}$, los geles expansivos que se pueden formar son la "etringita" y/o yeso, siendo los componentes involucrados en su formación: iones $\text{SO}_4^{=}$, portlandita (CH), agua y las fases aluminicas del cemento:



La etringita resultante, puede ser expansiva, produciendo tensiones internas y fisuración de la microestructura, o por el contrario, puede aportar resistencias y disminuir la permeabilidad. En este último caso, su precipitación en el interior de los poros, produciría un refinamiento de la porosidad de una manera similar a los efectos que ejercía la reacción puzolánica, ya explicados anteriormente.

En general, el carácter expansivo o no expansivo, en cualquier proceso de formación de geles, lo relacionan los autores con el tipo de mecanismo de reacción y crecimiento de los cristales en el espacio libre disponible, (Lafuna (1929), Hansen (1966), Soroka (1979), Cohen (1983), Ferraris (1986), Isozaki y Nakagawa (1986) y Dron y Brivot (1989)), entre otros.

Si el proceso tiene lugar "vía topotáctica", es decir, sobre la superficie de las partículas del aluminato o de la portlandita, se producirá un aumento de superficie exterior muy grande con desarrollo de energía libre en la interfase, muy alta. Para compensar esta energía, el sistema empezará a adsorber moléculas de agua o iones produciendo gran expansión. Por el contrario, si la nueva fase sólida se forma "vía disolución" o "vía FAP", su crecimiento estará limitado por la capa de disolvente a expensas de la cual crece y el proceso, por lo tanto, no será expansivo.

En el primer caso, las presiones internas que ejercerá el crecimiento de la nueva fase serán función de las orientaciones de los cristales entre ellos y respecto a todas las superficies sobre las que crece. De esta manera, se puede producir un efecto multiplicativo en dichas presiones por transmisión mecánica a través de otras

interfases (Gartner y col. (1989)).

Estos argumentos servirían para explicar, por ejemplo, por qué la etringita es expansiva en presencia de grandes cantidades de portlandita, (el crecimiento de etringita tendría lugar en la interfase de los cristales de portlandita). Y sin embargo, en ausencia o presencia de poca portlandita, la etringita no es expansiva como en el caso del cemento aluminoso, cementos supersulfatados o cementos con adiciones minerales activas.

Como ya se ha mencionado en la Introducción, uno de los principales objetivos de este trabajo ha sido encontrar una explicación, por una parte, a la posible inhibición de la agresividad de los iones SO_4^- cuando están presentes en el agua de mar, y por otra parte, si la reactividad puzolánica se afecta en dichos medios.

En un trabajo previo (Lorenzo (1990)), se plantearon unas hipótesis en las que se atribuyó a los iones Cl^- dicha inhibición, dada su mayor facilidad para difundir a través de la FAP, y su capacidad de combinación con las fases aluminicas de la adición mineral activa (una escoria de cobre).

En dicho trabajo, además se constató, que las resistencias mecánicas aumentaban como resultado de dichos procesos, tanto más, en presencia de la adición mineral con actividad puzolánica.

Se pensó que un "efecto salino", provocado por las altas concentraciones iónicas de iones Cl^- y Na^+ de la FAP, podría aumentar la reactividad puzolánica, por disolución de las partes vítreas de la escoria.

A continuación los productos resultantes de la reacción puzolánica, y concretamente los aluminicos: C_4AH_x , de carácter laminar, por un proceso de intercambio iónico entre los OH^- y Cl^- , en el espaciado basal, daban lugar a la

formación de sal de Friedel: $C_4ACl_2H_{10}$.

En los resultados referentes a las resistencias mecánicas expuestos en el apartado III.3.3 del presente trabajo, se observaba un aumento de las mismas, en ambos medios, Na_2SO_4 y Na_2SO_4+NaCl , tanto más acusado en función del porcentaje de adición y tipo de ceniza, siendo la CV-B añadida en un 35 % la que daba mejores resultados.

En el caso del cemento (0%), el comportamiento fué siempre bueno, manteniéndose, en general, los índices correspondientes en torno a 1. Este buen comportamiento del cemento era de esperar, pues el contenido en fases alumínicas (3.0%) es muy bajo.

Respecto a los resultados microestructurales, se vió cómo la porosidad total disminuía y la distribución del tamaño de los poros se desplazaba hacia valores más pequeños (ver Figs. 53, 54 y 55), sobre todo en el caso de la CV-B-35 %, por efecto de ambos medios, en comparación con los resultados obtenidos bajo agua.

Así mismo, a partir de los datos aportados por MEB, se observaba una mayor degradación de las cenizas, en estos medios, que llegaban a integrarse en el resto de la microestructura sin diferenciación de fases.

Este refinamiento poroso de la microestructura, sin duda, es la causa del aumento de resistencias observado, como se podía deducir en la Fig. 66, donde se obtuvo una correlación exponencial inversa, entre porosidad y resistencia.

El aumento de resistencias, significa que durante los procesos involucrados: difusión iónica a través de la FAP y posteriores reacciones de los iones difundidos con las fases sólidas, en ningún momento se han producido expansiones del tipo antes mencionadas, es decir, el mecanismo de formación de los nuevos productos, no ha sido "topotáctico".

Según se pudo deducir a partir de los datos de DRX (Figs. 38-41), en medio Na_2SO_4 (Figs. 38 y 39), se observaba un ligero aumento de la intensidad de los picos de etringita, en presencia de la ceniza. En medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (Figs. 40, 41), se observaba, además, la formación de sal de Friedel, cuyas intensidades aumentaban en el caso de la CV-B, y en función del porcentaje de adición.

Así pues, tanto el ligero aumento de etringita como la sal de Friedel han tenido que formarse y crecer por mecanismos "vía disolución", es decir "vía FAP", y a expensas de las partes aluminicas de las cenizas volantes.

En estos supuestos fenómenos de disolución de las cenizas hay varios factores que están implicados: El tamaño de partícula y grado de cristalinidad, en lo referente al material, y composición química de la FAP.

Respecto de los dos primeros factores, las relaciones causa-efecto son claras. La CV-B, sería la mejor candidata, dado su menor tamaño de partículas y mayor parte vítrea, y efectivamente es la que mejor comportamiento tiene.

Respecto a la composición química de la FAP, principalmente el pH y el "efecto salino" son los factores que pueden contribuir a un aumento de la solubilidad de las cenizas. Como se vió en el apartado III.3.4, la difusión de iones Cl^- y Na^+ desde el medio exterior hacia el interior de la microestructura, se producía de tal manera que llegaban a igualarse las concentraciones de dichos iones en la FAP a las del medio exterior, con un fuerte aumento de la fuerza iónica. Este aumento de fuerza iónica, podría ejercer el "efecto salino", antes mencionado.

La estructura cristalina de la sal de Friedel, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, es muy similar a la correspondiente al $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (producto aluminico resultante de la reacción puzolánica). Ambos son laminares y sus láminas están cargadas positivamente $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2^{2+}$. Esta carga positiva es neutralizada por iones OH^- o Cl^- en el interior de sus espaciados basales.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, y si asumimos que la sal de Friedel se origina por un intercambio iónico entre OH^- y Cl^- , en el espaciado basal del C_4AH_{18} , en este caso, por una parte, la portlandita no se vería afectada, y por otra parte, se produciría un aumento de concentración de iones OH^- en la FAP, como resultado de dicho intercambio.

Este aumento de concentración de iones OH^- parece confirmarse en ambos medios, si bien no tan claramente como cabría esperar.

Respecto a la portlandita, su contenido disminuía con el tiempo, según se apreciaba en la Fig. 42.

La manera de aunar estos resultados con el mecanismo de intercambio iónico propuesto para la formación de la sal de Friedel, es considerar que se está produciendo un aumento de la reactividad puzolánica, con generación de $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, consumición de portlandita y posterior intercambio iónico con los iones Cl^- .

Si esto es así, no tiene porqué producirse un aumento de iones OH^- , ya que la reacción puzolánica a su vez los consume.

Finalmente, destacar que Jensen y Pratt (1989) en su trabajo sobre la capacidad de combinación de los iones cloruro con los productos resultantes de la reacción puzolánica de cenizas volantes, concluyeron que los iones Cl^- añadidos en el agua de amasado en concentraciones equivalentes al agua de mar, aceleraban la reacción puzolánica de las cenizas y posteriormente se combinaban con los productos aluminicos de dicha reacción para formar la sal de Friedel. Los autores, sin embargo, no dieron explicaciones sobre posibles mecanismos de dicha activación.

Respecto a los cambios microestructurales inducidos por el medio Na_2SO_4 , las conclusiones son claras. Se producen mejoras tecnológicas. Los beneficios

aportados son del mismo tipo a los discutidos anteriormente en el caso del medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$.

D. Durabilidad en los Medios Ambientales: Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$.

Cambios en la Composición Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)

A pesar del importante papel que la composición química de la FAP juega en la estabilidad termodinámica del material, se han encontrado muy pocos trabajos relativos a las posibles alteraciones provocadas por la penetración de iones ajenos al propio material, y los desequilibrios termodinámicos asociados.

*** Influencia del medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$**

De los resultados obtenidos, en el medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (Tablas XVI y XVII y Figs. 64 y 65), claramente se deducía la rápida penetración de los iones Na^+ y Cl^- que, a los 7 días de exposición, alcanzaban prácticamente el equilibrio con el medio exterior.

Respecto al ión $\text{SO}_4^{=}$, se observaban por una parte, concentraciones bastante inferiores a las del medio exterior, y por otra parte, una disminución en función del porcentaje de CV.

Si se tienen en cuenta las características de ambos iones Cl^- y $\text{SO}_4^{=}$, la capacidad de difusión es mucho mayor en el caso del ión Cl^- , lo que justificaría sus altas concentraciones en la FAP.

Como ya se ha discutido en el apartado anterior, las repercusiones de estas elevadas concentraciones de Cl^- y Na^+ en la FAP, serían las que el "efecto salino" produce en las solubilidades de las fases sólidas, y concretamente en este caso, una activación de la reacción puzolánica vía disolución de las CV.

De los posibles iones procedentes de esta disolución de las CV, y que pasarían a la FAP, es el K^+ el que claramente aumenta su concentración con el tiempo y en función del tipo de CV. (Tablas XVI y XVII).

Los iones aluminato y silicato no se detectan en ningún momento, posiblemente debido, como ya se ha mencionado, a su gran tamaño y poca movilidad y la capacidad de nuclear rápidamente los correspondientes geles puzolánicos.

De una forma similar a los razonamientos explicados en el apartado B de esta discusión, la activación puzolánica y consumición de iones Ca^{2+} y OH^- provocado por el efecto salino, conllevaría a estados termodinámicos de in-saturación respecto al equilibrio de solubilidad de la portlandita.

Como se puede ver en las Tablas XXII y XXIII, los valores de factor de saturación obtenidos en el medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ efectivamente son inferiores a sus equivalentes obtenidos bajo agua (Tablas XVIII y XIX).

Sin embargo, esto sucede también en ausencia de CV, y donde no se observaba, por DRX, la formación de sal de Friedel, ni cambios apreciables en la

etringita, provocados por la penetración de los iones Na^+ , Cl^- y SO_4^{2-} , y donde, por otra parte no hay actividad puzolánica que consuma iones Ca^{2+} y OH^- .

Si consideramos que los datos químicos-físicos son válidos, este estado de in-saturación encontrado en el caso del 0% de adición, tiene que ser debido a alguna reacción secundaria que involucre a los iones Ca^{2+} y OH^- de la FAP.

Tres posibilidades pueden plantearse: La primera podría ser la difusión de dichos iones hacia el medio exterior. La segunda, la presencia de carbonatación con el tiempo, y la tercera, la suma de difusión y carbonatación.

A partir de los datos de pH obtenidos en las muestras (0%) sumergidas bajo agua (Tablas XII y XIII), y si lo comparamos con los correspondientes obtenidos en este medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (Tablas XVI y XVII), se observaba un descenso general en los valores de pH en el medio sulfatado, lo que parecía indicar carbonatación de las muestras.

Por otra parte, se observó la presencia de iones Ca^{2+} y OH^- en los medios sulfatados externos, procedentes de las muestras. Todo esto lleva a concluir que, con el tiempo, se ha producido una carbonatación y difusión de los iones Ca^{2+} y OH^- en las muestras sumergidas en este medio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$), que hace encontrar estados de in-saturación de dichos iones Ca^{2+} y OH^- en la FAP.

*** Influencia del medio Na_2SO_4**

En este medio, se observaba, en las FAP un aumento de la concentración de los iones $\text{SO}_4^{=}$ y Na^+ como resultado de su difusión a través de los poros interconectados de los materiales. Posteriormente, tenía lugar su combinación con las fases aluminicas y formación de etringita, según los datos de DRX (Figs. 38 y 39).

En este caso, no se puede hablar de una activación puzolánica provocada por el efecto salino, anteriormente citado, ya que las concentraciones iónicas en las FAP no son elevadas.

Sin embargo, se ha encontrado un trabajo en la bibliografía, (Aimin y Sarkar (1991)), donde los autores observan una activación de la reacción puzolánica de las CV provocadas por los iones $\text{SO}_4^{=}$, que fueron añadidos en el agua del amasado de los materiales. Según estos autores, el pH de la FAP aumentó por el efecto de dichos iones $\text{SO}_4^{=}$, favoreciendo la disolución de las partes vítreas de las CV.

Teniendo en cuenta este precedente, y si observamos los valores de pH (Tablas XIV y XV), vemos que son superiores a los equivalentes obtenidos bajo agua (Tablas XII y XIII). Sin embargo, esto no se observa en el caso del 0%, donde por el contrario, son inferiores.

Así pues, se podría concluir, que en presencia de las CV, la penetración de

los iones SO_4^- y Na^+ , provoca un aumento de pH y disolución de las partes más vítreas de las CV, siguiendo un proceso similar al observado por Aimin y Sarkar (1991).

Esta disolución de las CV se refleja en la FAP por un aumento del contenido en K^+ (Tablas XIV y XV).

Todos estos comportamientos se ajustan bastante bien a los datos físico-químicos obtenidos para ambas CV (Tablas XX y XXI), donde los factores de saturación son inferiores a los equivalentes obtenidos bajo agua (Tablas XVIII y XIX).

Los datos físico-químicos obtenidos, en el caso del 0%, siguen un comportamiento similar al observado en el medio anterior.

Finalmente y a modo de resumen se hacen las siguientes consideraciones:

Asumiendo que la reactividad puzolánica aumenta por mecanismos "vía disolución" de las cenizas, que serían provocados bien por el efecto salino, en el caso del medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, o bien por un aumento del pH, en el caso del medio Na_2SO_4 , de cualquier modo, las mejoras tecnológicas asociadas serán en función del grado de finura de las cenizas volantes y contenido en parte vítrea.

Esto justificaría los mejores resultados obtenidos en el caso de la CV-B, en

ambos medios.

Otro aspecto importante, es que los iones $\text{SO}_4^{=}$ en las concentraciones estudiadas, (suficientes para producir efectos destructivos en los materiales), sin embargo, tanto en ausencia o presencia de Cl^- , han aportado mejoras estructurales. Por lo que no se puede deducir que el ion Cl^- inhiba la acción de los sulfatos por lo menos en las condiciones aquí estudiadas.

Se confirma, por otra parte, que son los mecanismos por los que transcurren las reacciones, los responsables de los cambios microestructurales y por lo tanto los cambios en las propiedades de los materiales.

De esta manera, el contenido en la parte aluminica de las cenizas volantes, por ejemplo, no puede considerarse como un parámetro negativo respecto a las reacciones asociadas con los iones sulfato, por el contrario puede ser, como en el presente caso, beneficioso dado el tipo de mecanismo de reacción.

V CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente Memoria, pueden derivarse las siguientes conclusiones:

Reacciones de Hidratación-Microestructura

* Las cenizas volantes aceleran la reacción de hidratación del cemento, a las primeras edades, actuando como soporte para la nucleación y crecimiento de los nuevos productos hidratados. Este fenómeno se favorece con el menor tamaño de las partículas de las cenizas.

* La reacción puzolánica se activa a partir de 21 días de hidratación, siendo esta reactividad función del tamaño de partícula de la ceniza.

* Como consecuencia se produce un refinamiento de la microestructura porosa y un aumento de las resistencias mecánicas del material.

* A partir de datos termogravimétricos como: agua de gel y agua libre, se han encontrado nuevas correlaciones empíricas con las resistencias mecánicas, que pueden ser útiles desde el punto de vista de la modelización de los procesos involucrados.

Composición Química de la Fase Acuosa de los Poros (FAP)

* Se destaca la utilidad de los datos sobre la composición química de la fase acuosa de los poros, a partir de los cuales se puede deducir que la reacción puzolánica transcurre por mecanismos de disolución de las cenizas.

* Del estudio físico-químico aplicado al equilibrio de solubilidad de la portlandita, es posible evaluar el grado de puzolanidad de las cenizas, mejorando el tradicional ensayo de fratini.

Durabilidad en los Medios Ambientales: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ y Na_2SO_4

* La microestructura porosa de los materiales con cenizas volantes se refina considerablemente, en las concentraciones empleadas en estos medios. Como consecuencia, las resistencias mecánicas aumentan en el período de tiempo estudiado.

* Estos fenómenos son debidos a un aumento de la reactividad puzolánica que tiene lugar por mecanismos de disolución de las cenizas.

* Esta disolución de las cenizas se debe a un efecto salino, en el caso del medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ y a un aumento del pH en el caso del Na_2SO_4 , todo ello producido en la FAP.

* Se destaca la importancia del tipo de mecanismo de todas las reacciones

involucradas, como responsables de los cambios microestructurales y mejoras asociadas en las propiedades mecánicas de estos materiales.

* El grado de finura y parte vítrea de las cenizas, influye en las mejoras obtenidas.

* El contenido de la parte aluminica de las cenizas, no es un parámetro negativo desde el punto de vista del comportamiento en medios sulfatados en las concentraciones aquí estudiadas.

VI BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- ABDUL-MAULA, S. and ODLER, I. (1981). "Hydration Reactions in Fly-Ash-Portland Cements". Boston: Material Research Society. In: *Effects of Fly-Ash Incorporation in Cement and Concrete: Proceeding Symposium N Annual Meeting.* (Diamond, S. (Ed)). Boston, November 16-18, pp. 102-111.

- AIMIN, XU and SARKAR, S.L. (1991). "Microstructural Study of Gypsum Activated Fly Ash Hydration in Cement Paste". *Cem. Concr. Res.* Vol.21, pp. 1137-1147.

- ANDERSSON, K., ALLARD, B., BENTSSON, M. and MAGNUSSON, B. (1989). "Chemical Composition of Cement Pore Solutions". *Cem. Concr. Res.* Vol.19, pp. 327-332.

- ANDRADE, C. and PAGE, C. L. (1986). *Br. Corr. J.* 20, N° 4.

- ARYA, C. and NEWMAN, J. B. (1990). "An Assessment of Four Methods of Determining the Free Chloride Content of Concrete". *Mater. Struct.* Vol. 23, pp. 319-330.

- ATZENI, C., MASSIDDA, L. and SANNA, U. (1987). "Effect of Pore Distribution on Strength of Hardened Cement Pastes". *From Materials Science to Construction Materials Engineering. Proceeding of the First International RILEM Congress.* Versailles; Chapman and Hall, London and New York. Vol.I, pp. 195-202.

- BAILEY, J.E. and HAMPSON, C.I. (1982). "The Chemistry of the Aqueous Phase of Portland Cement". *Cem. Concr. Res.* Vol.12, pp. 227-236.

- BAKKER, R. F. M. (1983). "Permeability of Blended Cement Concretes". American Concrete Institute, ACI SP-79. In: Proceedings of the CANMET/ACI First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete. Detroit. Vol. 1, pp. 589-605.

- BARNEYBACK, R.S. Jr and DIAMOND, S. (1981). "Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars". Cem. Concr. Res. Vol.11, pp. 279-285.

- BERRY, E.E., HEMMINGS, R.T. and CORNELIUS, B.J. (1990). "Mechanisms of Hydration Reactions in High Volume Fly Ash Pastes and Mortars". Cem. Concr. Comp. Vol. 12, pp. 253-261.

- BICZOK, IMRE. (1968). "La Corrosión del Hormigón y su Protección". 6ª edición. Editorial Urmo. Bilbao, pp. 25-689.

- BOCKRIS, J.O'M and REDDY, A.K.N, (1970), in Modern Electrochemistry, Vol. 1. Plenum Press. New York.

- BOROVSKY, N.D. and BOZHINOV, G.M. (1987). "Relations Between the Properties and Structures Parameters of Cement Stone". From Materials Science to Construction Materials Engineering. Proceeding of the First International RILEM Congress, Versailles; Chapman and Hall, London and New York. Vol. I, pp. 226-231.

- BROMLEY, L.A. (1973). "Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions". Alch E J. Vol. 19, pp. 313.

- BRUNAUER (1962). Am. Scientist 50, 210.

- BURRIEL, F., LUCENA, F., ARRIBAS, S. and HERNANDEZ, J.

(1992). Química Analítica Cualitativa. Edit. Paraninfo. Madrid. pp. 3-1050.

- BUTTLER, F. G. (1981). "Effect of Reaction Between Pulverised Fuel Ash and Calcium Hydroxide on Concrete Properties". Material Research Society in: Effects of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete: Proc. Sympos. N Annual Meeting (Diamond, S. (Ed)). Boston. pp. 155-164.

- BYFORS, K., HANSSON, C. M. and TRITTHART, J. (1986). " Pore Solution Expression as a Method to Determine the Influence of Mineral Additions on Chloride Binding". In the Second Intern. Confer. on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Malhotra (Ed.). Madrid. pp. 1-12.

- CALLEJA, J. (1952). "New Techniques in the Study of Setting and Hardening of Hydraulic Materials". J. Am. Concr. Inst. Vol. 23, pp. 525-536.

- CALLEJA, J. (1952). "Effect of Current Frequency on Measurement of Electrical Resistance of Cement Pastes". J. Am. Concr. Inst. Vol. 24, pp. 329-332.

- CALLEJA, J. (1953). "Determination of Setting and Hardening Time of High-Alumina Cements by Electrical Resistance Techniques". J. Am. Concr. Inst. Vol. 25, pp. 249-256.

- CALLEJA, J. (1982). "En torno a las Cenizas Volantes en los Cementos y en los Hormigones, a la Luz de un Trabajo Presentado en el 7º Congreso Internacional de la Química de los Cementos". Mat. de Const. N° 185, pp. 3-13.

- CALLEJA, J. (1983). "Adiciones y Cementos con Adiciones". Mat. de Const. N° 190-191, pp. 25-52.

- CANHAM, I., PAGE, C.L. and NIXON, P.J. (1987). "Aspects of the Pore

Solution Chemistry of Blended Cements related to the Control of Alkali Silica Reaction". *Cements and Concrete Research*. Vol. 17, pp. 839-844.

- CHENG, H. QI, OSBARCK, B. and SMIDTH, F.L. (1986). "Effects of Fly Ash Grinding on the Hydration and Strength. Development of Fly Ash Cements". In 8th International Conference on The Chemistry of Cement. Rio de Janeiro. Vol.IV. pp. 46-52.

- COHEN, M. D. (1983). "Modeling of Expansive Cement". *Cem. Concr. Res.* Vol. 13, pp. 519-528.

- COHEN, M. D. (1983). "Theories of Expansion in Sulfoaluminato- Type Expansive Cements: Schools of Thought". *Cem. Concr. Res.* Vol. 13, pp. 809-818.

- COOK, D. J., CAO, H. T. and COAN, E. P. (1987). "Pore Structure Development in Portland/Fly Ash Blends". In *Microstructural Development During Hydration of Cement. Material Research Society Symposia Proceeding* (J.L. Struble and P.W. Brown (eds)). Materials Research Society, Pittsburgh, Vol. 85, pp. 201-212.

- COSTA, U. and MASAZZA, F. (1987). "Remarks on the Determination of the Pore Distribution of Portland and Pozzolanic Cement Pastes". From *Materials Science to Construction Materials Engineering. Proceeding of the First International RILEM Congress*, J.C. Maso (ed). Versailles; Chapman and Hall, London and New York. Vol.I, pp. 159-166.

- DAY, R. L. and MARSH, B. K. (1988). "Measurement of Porosity in Blended Cement Pastes". *Cem. Concr. Res.* Vol. 18, pp. 63-73.

- DE LUXAN, M. P. y SANCHEZ DE ROJAS, M.I. (1985). "Estudio de la Aptitud de un Material como Adición Activa al Cemento". *Mat. de Const.* Vol.35.

Nº200. pp. 3-13

- DE LUXAN, M.P., SANCHEZ DE ROJAS, I. y SORIA, F. (1986). "Caracterización y Actividad de las Cenizas Españolas". 2ª Conf. Intern. sobre el uso de C. Volantes, Humo de Sílice, Escorias y Puzolanas en el Hormigón. pp. 1-8.

- DE LUXAN, M.P., SANCHEZ DE ROJAS, I. and SORIA, F. (1988). "Características de Cenizas Volantes Españolas". Mater. de Const. Vol. 38. Nº209. pp. 25-38.

- DE LUXAN, M.P., SANCHEZ DE ROJAS, M.I., SORIA, F. (1989). "Las Cenizas Volantes como Adición a Cementos y Hormigones", (Premio AENOR). Rev. UNE, 20 y 22, pp. 15-20; 13-18.

- DE LUXAN, M.P., SANCHEZ DE ROJAS, M.I. and FRIAS, M. (1989). "Investigations on the Fly Ash-Ca(OH)₂ Reactions". Cement and Concrete Research. Vol. 19, pp. 69-80.

- DE LUXAN, M.P. y SANCHEZ DE ROJAS, M.I. (1991). "Requerimientos Exigidos en Europa a las Cenizas Volantes para su Empleo en Hormigón". Rev. Hormigón. Nº7-Septiembre. pp. 22-28.

- DE LUXAN, M.P., SANCHEZ DE ROJAS, M.I., SORIA, F. and FRIAS, M. (1992). "Las Cenizas Volantes Españolas ante la Nueva Normativa Europea". X Congreso del Hormigón Preparado/VIII Congreso Iberoamericano del Hormigón Premezclado. 23-26 Junio. pp. 3-12.

- DHIR, R.K., HUBBARD, F.H., MUNDAY, J.G.L., JONES M.R. and DUERDEN, S. L. (1988). "Contribution of PFA to Concrete Workability and Strength Development". Cem. Concr. Res. Vol.18, pp. 277-289.

- DIAMOND, S. (1975). "Long-Term Status of Calcium Hydroxide Saturation of Pore Solution in Hardened Cements". *Cem. Con. Res.* Vol. 5. pp. 607.

- DIAMOND, S. (1981). "Effects of two Danish Flyashes on Alkali Contents of Pore Solutions of Cement-Flyash Pastes". *Cement and Concrete Research.* Vol.11, pp. 383-392.

- DIAMOND, S. and LOPEZ-FLORES, F. (1981). "Comparative Studies of the Effects of Lignitic and Bituminous Fly Ashes in Hydrated Cement Systems". Material Research Society. In: *Effects of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete: Proc. Sympos. N Annual Meeting.* (Diamond, S. (Ed.)). Boston. pp. 112-123.

- DIAMOND, S. (1983). "Effects of Microsilica (Silica Fume) on Pore Solution Chemistry of Cement Pastes". *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 66 (5), pp. 82-84.

- DIAMOND, S. (1986). "Chloride Concentrations in Concrete Pore Solutions Resulting from Calcium and Sodium Chloride Admixtures". *Cem. Concr. Res.*, 8(2), pp. 97-102.

- DOUGLAS, E., HUUSTEEN, E. VAN and MALHOTRA, V.M. (1991). "Sulphate Resistance of Mortars Made with High Volumes of Class F Fly Ash or Granulated Blast-Furnace Slag-Progress Report". *Second Canmet/ACI International Conference on Durability of concrete. (Supplementary Papers).* Montreal, Canada. pp. 749-796.

- DRAGICEVIC, Lj. M. and RSUMOVIC, M.(1987). "Prognosis of Characteristics of Multicomponent Materials on the Example of Flexural Strength of Portland Cement". *Cem. Concr. Res.* Vol. 17 (1), pp. 47-54.

- DRON, R. and BRIVOT, F. (1989). "Contribution a l'étude du Gonflement

Ettringitique". 8th Intern. Cong. on the Chem. of Cem. Communications Theme 4. Vol. V. Río de Janeiro (Brasil), pp. 115-120.

- FARKAS, I. (1987). "Study of Cement Hydration by Electrical Conductivity Measurements and Thermometry". Chem. Abstr. 106, 37572w. *Epitoanyag*, 38(10), pp. 317-320.

- FELDMAN, R.F. and SEREDA, P.J. (1968). "A Model for Hydrate Portland Cement Paste as Deduced from Sorption Length Change and Mechanical Properties". *Mater. Struct.*, 1(6), pp. 509-520.

- FELDMAN, R.F. and SEREDA, P.J. (1970). "A New Model for Hydrated Portland Cement and its Practical Implications". *Enging. J.*, 53 (8/9), pp. 53-59.

- FELDMAN, R. F. (1972). "Mechanism of Creep of Hydrated Portland Cement Paste". *Cem. Concr. Res.* Vol. 2, pp. 521-540.

- FELDMAN, R.F. (1981). "Pore Structure Formation During Hydration of Fly-Ash and Slag Cement Blends". Boston: Material Research Society. In: *Effects of Fly-Ash Incorporation in Cement and Concrete: Proceeding Symposium N Annual Meeting.* (Diamond, S. (Ed)). Boston, November 16-18. pp. 124-133.

- FELDMAN, R.F. (1983). "Significance of Porosity Measurements on Blended Cement Performance". Detroit: American Concrete Institute ACI sp-79. In: *Proceeding of the CANMET/ACI First International Conference on the Mineral by-Products in Concrete Vol.1.* pp. 415-433.

- FELDMAN, R.F. (1984). "Pore Structure Damage in Blended Cements Caused by Mercury Intrusion". *J. Amer. Soc.* Vol. 67, N^o.1, pp. 30-33.

- FELDMAN, R.F., CARETTE, G.G. and MALHOTRA V.M. (1990).

"Studies on Mechanism of Development of Physical and Mechanical Properties of High-Volume Fly Ash-Cement Pastes". Cem. Concr. Comp. Vol. 12, pp. 245-251.

- FELDMAN, R.F. and BEAUDOIN, J.J. (1991). "Pretreatment of Hardened Hydrated Cement Pastes for Mercury Intrusion Measurements". Cem. Concr. Res. Vol. 21, pp. 297-308.

- FERRARIS, CHIARA F. (1986). "Mecanismes du Retrait de la Pâte de Ciment Durcie". Tesis Doctoral n° 621, École Polytechnique Federal de Lausanne.

- FRAAY, A.L.A., BIJEN, J.M. and HAAN, Y.H. (1989). "The Reaction of Fly Ash in Concrete: A Critical Examination". Cem. Concr. Res. Vol. 19, pp. 235-246.

- FRAAY, A. and BIJEN, J.M.(1990). "Cement-Stabilized Fly Ash Base Courses". Cement and Concrete Composites. Vol. 12, pp. 279-291.

- FRATINI, N. (1954). "Controllo Chimia dei Cementi Pozzolanicici". Anal. Chim. Appl. Vol.44, pp. 709-718.

- FREEMAN, R. B. and CARRASQUILLO, R. L. (1991). "Influence of the Method of Fly Ash Incorporation on the Sulfate Resistance of Fly Ash Concrete". Cem. Concr. Comp. Vol. 13, pp. 209-217.

- FRIGIONE, G., FERRARI, F. and LANZILLOTTA, B. (1993).
" Concretes with High Fractionated Fly Ash Content: Influence of C₃A Content of Portland Cement". In Proceeding: Tenth Intern. Ash Use Sympos. Vol. 2: USE R & D Clean Coal By-Products. pp. 46, 1-9.

- FUJII, K. and KONDO, W. (1981). "Heterogeneous Equilibrium of Calcium Silicate Hydrate in Water at 30°C". J. Chem. Soc. Dalton Trans, Vol. 2,

pp. 645-51.

- GARTNER, E.M., TANG, F.J. and WEISS, S.J. (1985). "Saturation Factors for Calcium Hydroxide and Calcium Sulfates in Fresh Portland Cement Pastes". J. Amer. Cer. Soc. Vol. 68. N° 12. December. pp. 667-673.

- GARTNER, E.M. and JENNING H.M. (1987). "Thermodynamics of Calcium Silicate Hydrates and their Solutions". J. Am. Ceram. Soc. 70 (10). pp. 743-49.

- GARTNER, E.M., GAIDIS, J.M. and GRACE, W.R. (1989). "Hydration Mechanism, I". In Materials Science of Concrete I. J. Skalny (Ed.). pp. 95-125.

- GASPAR, D., SAGRERA, J.L., AGUANELL-GARCIA, M. y GONZALEZ-VILA, V. (1990). "Durabilidad del Hormigón: Acción de Disoluciones de Sulfato de Calcio y de Sulfato de Magnesio sobre un Cemento Portland de Alta Resistencia Inicial. Influencia de la Adición de Escorias y de Cenizas volantes". Mat. de Const., Vol. 40. N° 219. Jul./Agos./Sep. pp. 49-66.

- GASPAR, D., SAGRERA, J.L., GONZALEZ, V. y MARIN-BOHORQUEZ, M. (1991). "Durabilidad del Hormigón: Acción del Agua de Mar sobre un Cemento Portland Resistente a los Sulfatos. Influencia de la Adición de Escorias y de Cenizas Volantes". Mat. de Const., Vol. 41, n°224, Oct./Nov./Dic. pp. 57-71.

- GHOSE, A. and PRATT, P.L. (1981). "Studies of the Hydration Reactions and Microstructure of Cement-Fly Ash Pastes". Boston: Mat. Res. Soc. Effects of Fly-Ash Incorporation in Cement and Concrete: Proceedings Symposium N Annual Meeting (Diamond, S. (Ed.)). Boston, November 16-18. pp. 82-91.

- GLASSER, F.P. and MARR, J. (1984). "The Effect of Mineral Additives

on the Composition of Cement Pore Fluids". Proc. of Chem. and Chemically Related Properties of Cement. Ed. F.P. Glasser, London. British. Ceram. Soc. Porc. Vol. 35, pp. 419.

- GOÑI, S. and ANDRADE, C. (1990). "Synthetic Pore Concrete Solution Chemistry and Rebar Corrosion Rate in the Presence of Chloride". Cem. Concr. Res. Vol. 20, N° 14.

- GREENBERG, S.A. and COPELAND, L.E. (1960). "The Thermodynamic Functions for the Solution of Calcium Hydroxide in Water". J. Phys. Chem. Vol. 64, p. 1057.

- GU, Z.Z., ZHOU, B.W., YUE, M.L., TANG, F. J. and WANG, W. J. (1986). "Effect of Cement Composition on the Strength Contribution of Fly Ash". 8° Congresso Internacional de Química do Cimento. 22-27 Setembro. Rio de Janeiro. Brasil. pp. 150-157.

- HALSE, Y., PRATT, P. L. DALZIELD, J. A. and GUTTERIDGE, W. A. (1984). "Development of Microstructure and Other Properties in Flyash OPC Systems". Cem. Concr. Res. Vol. 14, p. 491.

- HANSEN, T.C. (1966). "A Physical Structure of Hardened Cement Paste, A Classical Approach". Mater. Constr, Vol. 19, pp. 423-436.

- HAQUE, M.N. and KAYYALI, O.A. (1989). "Strength and Porosity of Hardened Cement-Fly Ash Pastes in a Hot Environment". ACI Mat. J. Vol. 86. N° 2. March-April, pp. 128-134.

- HEARN, N. and HOOTON, R.D. (1992). "Sample Mass and Dimension Effects on Mercury Intrusion Porosimetry Results". Cement and Concrete Research. Vol.22, pp. 970-980.

- HO, D.W.S. and LEWIS, R.K. (1985). "Effectiveness of Fly Ash for Strength and Durability of Concrete". *Cem. Concr. Res.* Vol. 15, pp. 793-800.

- HUANG, S. (1981). "Hydration of Fly Ash Cement and Microstructures of Fly Ash Cement Pastes". Research Report (B1-2-81) p. 79. Swedish Cem. Concr. Res. Inst., Stockolm.

- HUGHES, D. C. (1985). "Sulphate Resistance of OPC, OPC/Fly Ash and SRPC Pates; Pore Structure and Permeability". *Cem. Concr. Res.*, Vol. 15, pp. 1003-1012.

- HUGHES, D.C. (1991). "Sulphate Resistance of Fly Ash/OPC Grouts". In: *Blended Cements in Construction*. R. N. Swamy (Ed.), pp. 336-350. Elsevier Applied Science. London and New York.

- HUGHES, B.P. and AL-AMI, M.N.A. (1991). "Mix Design of PFA Concrete For the 1990's". In *Blended Cements in Construction*. R. N. Swamy (Ed.),

- IRASSAR, E., SOTA, J. y BATIC, O. (1988). "Evaluación de la Resistencia a los Sulfatos de Cemento con Ceniza Volante (Utilizando Método K-S)". *Mat. de Const.* Vol.38, nº 212, Oct./Nov./Dic. pp. 21-35.

- IRASSAR, F. and BATIC, O. (1989). "Effect of Low Calcium Fly Ash on Sulfate Resistance of OPC Cement". *Cem. Concr. Res.* Vol. 19, pp. 194-202.

- IRASSAR, E.F. y BATIC, O.R. (1989). "Resistencia a los Sulfatos del Cemento Portland Normal con Cenizas Volantes". *Mat. de Const.* Vol.39, Nº 213. Ene./Feb./Mar. pp. 11-20.

- IRASSAR, E.F. (1990). "Sulfate Resistance of Blended Cement: Prediction and Relation with Flexural Strength". *Cem. Concr. Res.* Vol. 20, pp. 209-218.

- ISOZAKI, K and NAKAGAWA, K. (1986). "Behaviour of Ettringite in High Strength Hardened Cement Paste". 8th Intern. Congr. Chem. Cem. Communications Theme 2. Río de Janeiro (Brasil), Vol. III, pp. 401-406.

- JAWED, I., SKALNY, J., BACH, Th., SHUBERT, P., BIJEN, J., GRUBE, H., NAGATAKI, S., OHGA, H. and WARD, M. A. (1991). "Hardened Mortar and Concrete with Fly Ash". K. Wesche (ed). pp. 42-159. E & FN Spon. New York.

- JENSEN, H. -U. and PRATT, P.L. (1989). "The Binding of Chloride Ions by Pozzolanic Product in Fly Ash Cement Blends". Adv. Cem. Res. Vol. 2, N°7, Jul., pp. 121-129.

- KAWAMURA, M., KAYYALI, O.A. and HAQUE, M.N. (1988). "Effects of a Fly Ash on Pore Solution Composition in Calcium and Sodium Chloride-Bearing Mortars". Cem. Concr. Res. Vol.18, pp. 763-773.

- KAYYALI, O.A. and HAQUE, M.N. (1988). "Chloride Penetration and the Ratio of Cl^-/OH^- in the Pores of Cement Paste". Cem. Concr. Res. Vol. 18, pp. 895-900.

- KOCH, A. und STEINEGGER, H. (1960). "Ein Schnellprüfverfahren für Zemente anf ihr Verhalten bei Sulfatangriff". (A Rapid Test Method for Cements for their Behaviour Under Sulphate Attack). Zement-Kalk-Gips-Nr.7. pp. 317-324.

- KOLLEK, J. J. and VARMA, S. P. (1986). "Measurement of OH^- Ion Concentrations of Pore Fluids and Expansion Due to Alkali-Silica Reaction in Composite Cement Mortars". In Proc. 8th Inter. Congr. on Chemistry of Cements. Río de Janeiro. Vol. 4, pp. 183-189.

- LAFUNA, H. (1929). "Theory of the Expansion of Cement". Rev. Mater.

Conc. Trave. Vol. 243, pp. 441-444.

- LANGLEY, W. S., CARETTE, G. G. and MALHOTRA, V.M. (1989). "Structural Concrete Incorporating High Volumes of ASTM Class F Fly Ash". ACI Material Journal. Vol. 86, N°5. Sep/Oct.

- LONGUET, P., BURGLEN, L and ZELWER, A. (1973). "La Phase Liquide du Ciment Hydraté". Mat. Const. N° 676, pp. 35-41.

- LORENZO, M. P. (1990). "Caracterización Analítica de la Fase Acuosa de Distintos Cementos con Adición de Escoria. Efecto de los Iones Cloruro y Sulfato". Tesina para optar al grado de Licenciatura. Universidad Complutense. Madrid.

- LORENZO, M. P., GOÑI, S. and SAGRERA, J.L. (1991). "Chemical Changes in the Pore-Solution of Cement Pastes With Slag Addition of Copper". In Blended Cements in Construction. R.N. Swamy (Ed.), pp. 125-137- Elsevier Applied Science. London and New York.

- LUKAS, W. (1976). "The Influence of Austrian Fly Ash on the Reaction Processes in the Clinker Phases of Portland-Cements". Mater. et Constr. 9. pp. 331-337.

- MALHOTRA, V.M. (1990). "Durability of Concrete Incorporating High-Volume of Low-Calcium (ASTM Class F) Fly Ash. Cem. Concr. Comp. Vol. 12. pp. 271-277.

- MANGAT, P.S. and KRIBANANDAN, G. (1987). "Pore Fluid Composition Under Marine Exposure of Steel Fibre Reinforced Concrete". Cem. Concr. Res. Vol. 17, pp. 734-742.

- MANMOHAN, D. and METHA, P.K. (1981). "Influence of Pozzolanic, Slag and Chemical Admixtures on Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes". Cem. Concr. Aggr. Vol. 3, N° 1, pp. 63-67.

- MARSH, B.K., DAY, R.L. and BONNER, D.G. (1985). "Pore Structure Characteristics Affecting the Permeability of Cement Paste Containing Fly Ash". Cem. Concr. Res. Vol. 15, pp. 1027-1038.

- MASSAZZA, M. F. and COSTA, U. (1979). "Aspects of the Pozzolanic Activity and Properties of Pozzolanic Cements". In *Il Cemento* 76, pp. 3-18.

- MASSAZZA, F. and OBERTI, G. (1991). "Durability of Pozzolanic Cements and Italian Experience in Mass Concrete". Second Canmet(ACI International Conference on Durability of Concrete. Montreal, Canada. V.M. Malhotra (ed). pp. 1259-1283. Vol.II. ACI (Editorial).

- McCARTER, W. J. and CURRAN, P. N. (1985). "Electrical Response Characteristics of Setting Cement Paste". Mag. Concr. Res. Vol. 36, pp. 42-49.

- MEHTA, P.K. and GJORV, O.E. (1982). "Properties of Portland Cement Concrete Containing Fly-Ash and Condensed Silica-Fume". Cem. Concr. Res. N° 5. pp. 587-595.

- MEHTA, P.K. (1985). "Influence of Fly Ash Characteristics on the Strength of Portland-Fly Ash Mixtures". Cem. Concr. Res. Vol. 15, pp. 669-674.

- MEHTA, P.K. (1986). *Concrete: Structure, Properties and Materials*. By Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey. pp.1-449.

- MEHTA, P.K. (1986). "Effect of Fly Ash Composition on the Sulfate Resistance of Cement". ACI Journal. Proceedings, Vol 83, pp. 994-1000.

- METHA, P.K. (1989). "Pozzolanic and Cementitious By-Products in Concrete-Another Look". In Proceedings of the Third International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Trondheim, Norway. Vol. 1. pp. 1-43. V.M. Malhotra (Ed.). American Concrete Institute. Detroit.

- MEHTA, P.K. (1991). "Durability of Concrete-Fifty Years of Progress?". Durability of Concrete. Second International Conference. Montreal, Canada. Vol.I, pp. 1-31. V.M. Malhotra (ed.) ACI. (Editorial).

- MORAGUES, A., MACIAS, A. and ANDRADE, C. (1987). "Equilibria of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solution. Part I: Comparative of Synthetic and Extrated Solutions". Cem. Concr. Res. Vol. 17, pp. 173-182.

- MORAGUES, A. MACIAS, A. and ANDRADE, C. and LOSADA, J. (1988). "Equilibria of the Chemical Composition of the Pore Concrete Solution, Part II: Calculation of the Equilibria Constants of the Synthetic Solutions". Cem. Concr. Res. Vol. 18, pp. 342-350.

- MORAGUES, A., GOÑI, S. and ANDRADE, C. (1990). "Chemical Characterization of Synthetic Concrete Pore Solutions". In: Ceramic Transactions. S. Mindess (Ed.). Vol. 16. pp. 57-65. Amer. Ceram. Soc. Inc. Westerville, Ohio.

- MOUKWA, M. and AITAIN, P.C. (1988). "The Effect of Drying on Cement Pastes Pore Structure as Determined by Mercury Porosimetry". Cem. Concr. Res. Vol. 18, pp. 745-752.

- NIXON, P.J., PAGE, C.L., BOLLINGHAUS, R. and CANHAM, I. (1986). "The Effect of a Pfa with a High total Alkali Content on Pore Solution Composition and Alkali Silica Reaction". Mag. Concr. Res. Vol.38, N°. 134. March. pp. 51-54.

- ODLER, I. and ABDUL-MAULA, S. (1987). "Investigations on the Relationship between Porosity Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Pastes. III Effect of Clinker Composition and Gypsum Addition". Cem. Concr. Res. Vol.17. pp. 22-30.

- OWENS, P. L. (1982). "Pulverized Fuel Ash". Part 2- Part 4. In Current Practice Sheets N° 57, October 1980; N° 75, June 1982, N° 76, July 1982. Also in: Concrete 14 (1980), N° 10; 16 (1982), N°. 6,7.

- PAGE, C.L. and VENNESLAND, O. (1983). "Pore Solution Composition and Chloride Binding Capacity of Silica-Fume Cement Pastes". Mater. et Construct. Vol.16. N°91, pp. 19-25.

- PARROTT, L. (1987). "Measurement and Modelling of Porosity in Drying Cement Paste". Microstructural Development During Hydration of Cement. Materials Research Society Symposia Proceedings (L.J. Struble and P.W. Brown (Eds.)). Vol. 85, pp. 91-104. Materials Research Society, Pittsburgh.

- PAULING, L. (1965). In The Nature of the Chemical Bond. Versión Castellana. Editorial Kapelusz S. A. Buenos Aires.

- PEREZ-PENA, M., ROY, D. M., BHALLA, A. S. and CROSS, L. E. (1986). " Dielectric Properties of Densified Hardened Cementitious Materials". Cem. Concr. Res. Vol. 16, pp. 951-966.

- PITZER, K.S. and MAYORGA, G. (1974). "Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes". J. Sol. Chem. Vol. 3, pp. 539.

- POPOVICS, S. (1987). "Model for the Quantitative Description of the Kinetics of Hardening of Portland Cements". Cem. Concr. Res. Vol. 17(4),

pp. 581-590.

- POWERS, T.C. (1958). "Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 41, (1). pp 1-6.

- POWERS, T.C. (1960). "Physical Properties of Cement Paste", Proc. Symp. Chem. Cement. Washington, 2, pp. 577-613.

- PRATT, P.L. (1987). "Relationships Between Microstructure and Engineering Properties". Microstructural Development During Hydration of Cement. Materials Research Society Symposia Proceedings. (L.J. Struble and P.W. Brown (Eds.)). Vol. 85, pp. 145-155. Materials Research Society, Pittsburgh.

- PUCCIO, M., BELZ, G. and MIGLIETTA, G. (1983). "Influence of Fineness and Loss on Ignition on the Pozzolanic Properties of Fly Ash in Concrete". Proceeding: Tenth Intern. Ash Use Symposium. Vol. 2, pp. 43, 1-13

- RASHEEDUZZAFAR. (1992). "Influence of Cement Composition on Concrete Durability". ACI Mat. J. Vol.89, n°6, pp. 574-586.

- RECHENBERG, W. and SPRUNG, S. (1983). "Composition of the Solution in the Hydration of Cement". Cem. Concr. Res. Vol. 13, pp. 119-126.

- REDDY, D.V., LEE, S.K. and MURUGESH, G. (1991). "Marine Durability Characteristics of Fiber Modified and Fly Ash Modified Concrete". Second Canmet/ACI International Conference on Durability of Concrete. (Supplementary Papers). Montreal, Canada. V.M. Malhotra (Ed), pp. 659-673.

- REGOURD, M. (1987). "Microstructure of Cement Blends Containing Fly Ash, Silica Fume, Slag and Fillers". Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 85, Microstructural Development During Hydration of Cement, pp. 187-200; Mater.

Res. Soc. Symp. Proc., 86, Fly Ash and Coal Conversion By-Products, pp. 185-197.

- ROY, D. M. (1986). "Mechanisms of Cement Paste Degradation Due to Chemical and Physical Factors". In Proceedings of the 8th International Conference of the Chemistry of Cement. Río de Janeiro. Vol. 1, pp. 362-380.

- ROY, D.M. (1989). "Fly Ash and Silica Fume. Chemistry and Hydration". Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Proceedings Third International Conference Trondheim, Norway. V.M. Malhotra (ed). pp. 117-137.

- SHARMA, R.C., JAIN, N.K. and GHOSH, S.N. (1993). "Semi-Theoretical Method for the Assessment of Reactivity of Fly Ashes". Cem. Concr. Res. Vol. 23, pp. 41-45.

- SILSBEE, M., MALEK, R. I. A. and ROY, D. M. (1986). "Composition of Pore Fluids Extruded from Slag- Cement Pastes". In 8th Int. Congr. on Chemistry of Cements. Río de Janeiro. Vol. 4, pp. 263-269.

- SLANICKA, S. (1991). "The Influence of Fly Ash Fineness on the Strength of Concrete". Cem. Concr. Res. Vol. 21. pp. 285-296.

- SOROKA, T. (1979). "Portland Cement Paste and Concrete". Jakson (Ed.). The Macmillan Press. Israel.

- SOROUSHIAN, P. and ALHOZAIMY, A. (1993). "Correlation Between Strength and Permeability of Fly Ash Concrete". In Proceeding: Tenth International Ash Use Symposium. Vol. 2: Ash Use R & D Clean Coal By-Products. pp. 38,1-13.

- STRUBLE, L. and DIAMOND, S. (1986). "Influence of Cement Alkali Distribution on Expansion due to Alkali-Silica Reaction". Alkalies in Concrete. Ed.

V.H Dodson, Philadelphia. Amer. Soc. for Testing and Materials, ASTM Special Publication. 930, pp. 31-45.

- STURRUP, VAL R., HOOTON, R. and CLENDENNING, T. (1983). "Durability of Fly Ash Concrete". Proceedings of the Canmet/ACI. First International Conference on the use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-Products in Concrete. July 31. August 5. Montebello, Quebec, Canada.

- SUM, B. and SU, E. (1987). "Relation Between Properties of Aerated Concrete and its Porosity and Hydrates" From Materials Science to Construction Materials Engineering. Proceeding of the First International RILEM Congress, Versailles; Chapman and Hall, London and New York. Vol. I. pp. 232-237.

- SUPRENANT, B. A. (1991). "Selective Dissolution of Portland-Fly-Ash Cements". Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.3. N°1. February. pp. 48-59.

- TAKEMOTO, K. and UCHIKAWA, H. (1980). "Hydration of Pozzolanic Cement". Paris: Edition Septima. In: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, vol.I: Principal Reports, pp. IV.2/1-IV.2/29.

- TALERO, R. (1987). "Cementos Puzolánicos de Mayor Resistencia al Ataque de Aguas Selenitosas que los Cementos Portland de Elevada Resistencia a las mismas, y Viceversa". Mat. Constr. Vol. 37, N° 207, pp. 37-49.

- TAMAS, F. D. (1982). "Electrical Conductivity of Cement Pastes". Cem. Concr. Res. Vol. 12, pp. 115-120.

-TAMAS, F.D., FARKAS, E., VOROS, M and ROY, D. M. (1987). "Low-Frequency Electrical Conductivity of Cement, Clinker and Clinker Mineral Pastes". Cem. Concr. Res. 17(2), pp. 340-348.

- TAYLOR, H.F.W. and ROY, D.M. (1980). "Structure et Composition des Hydrates". 7^o Congrès International de la Chimie des Ciments. Paris. Vol. I, pp. II-2/1-15.

- TAYLOR, H.F.W., MOHAN, K. and MOIR, G.K. (1985). "Analytical Study of Pure and Extended Portland Cement Pastes: I. Pure Cement Pastes". In J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 68, pp. 680-685.

- TAYLOR, H. F. W., MOHAN, K. and MOIR, G. K. (1985). "Analytical Study of Pure and Extended Portland Cement Pastes: II. Fly Ash -and Slag- Cement Pastes". J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 68, pp. 685-690.

- TAYLOR, H.F.W. (1987). "Bound Water in Cement Pastes and Its Significance for Pore Solution Compositions". Microstructural Development During Hydration of Cement. L.J. Struble and P.W. Brown. (Ed.). Vol.85. pp. 47-54.

- TAYLOR, H.F.W. (1990). "Cement Chemistry". Edit. Academic Press Inc. San Diego.

- TENOUTASSE, N. and MARION, A.M. (1987). "Influence of Industrial By-Products on the Porosity of Hydrated Portland and Pozzolan Cement Pastes". From Materials Science to Construction Materials Engineering. Proceeding of the First International RILEM Congress. (J.C. Maso (ed.)). Versailles; Chapman and Hall, London and New York. Vo. I. pp. 159-166.

- THOMAS, M.D.A. (1991). "Marine Performance of PFA Concrete". Mag. Concr. Res. Vol. 43. N^o.156. Sept. pp. 171-185.

- THOMAS, M.D.A., NIXON, P.J. and PETTIFER, K. (1991). "The Effect of Pulverised-Fuel Ash with a High Total Alkali Content on Alkali Silica Reaction in Concrete Containing Natural UK Aggregate". Durability of Concrete. Second

- Intern. Conference. Montreal, Canada. Vol.II. Editor V.M. Malhotra. pp. 919-940.
- TIKALSKY, P.J., CARRASQUILLO, P.M. and CARRASQUILLO, R.L. (1988). "Strength and Durability of Fly Ash Concrete". ACI. Materials Journal. Vol. 85, N°6. Nov/Dec.
 - TIKALSKY, P.J. and CARRASQUILLO, R.L. (1992). "Influence of Fly Ash on the Sulfate Resistance of Concrete". ACI Materials Journal, Vol .89, N°.1, January-February. pp. 69-75.
 - TRITTHART, J. (1989). "Chloride Binding in Cement I. Investigations to Determine the Composition of Pore Water in Hardened Cement". Cem. Concr. Res. Vol. 19, pp. 586-594.
 - TRITTHART, J. (1992). "Changes in Pore Composition and in Total Chloride Content at Different Levels of Cement Pastes Plates Under Different Storage Conditions". Cem. Concr. Res. Vol. 22, pp. 129-138.
 - WAY, S. J. and SHAYAN, A. (1989). "Early Hydration of a Portland Cement in Water and Sodium Hydroxide Solutions: of Solutions and Nature of Solid Phases". Cem. Concr. Res. Vol. 19, pp. 759-769.
 - WEI, F. -J., GRUTZECHK, M. W. and ROY, D. M. (1985). " The Retarding Effects of Fly Ash Upon The Hydration of Cement Pastes: The First 24 Hours". Cem. Concr. Res. Vol. 15. p. 174.
 - WEIPING, Ma., BROWN, P. W. and SHI, D. (1992). "Solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the Liquid Phase from Hardened Cement Paste". Cem. Concr. Res.. Vol. 22, pp. 531-540.
 - WESCHE, K. (1990). Fly Ash in Concrete. Properties and Performance.

Report of Technical Committee 67-FAB. Use of Fly Ash in Building. RILEM.
Edited by K. Wesche. E & FN SPON. New York, pp. 1-243.

- WITTMANN, F. H. (1976). In Hydraulic Cement Pastes: Their Structure
and Properties. Cem. Concr. Assoc. pp. 96. Slough, UK.

- WITTMANN, F.H. (1981). "Modelling of Concrete Behaviour".
Contemporary European Concrete Research, Stockholm.

- XU, Z., TANG, M. and BEAUDOIN, J.J. (1993). "Relationships between
Composition, Structure and Mechanical Properties of Very Low Porosity
Cementitious Systems". Cem. Concr. Res. Vol. 23, pp. 187-195.

- YONEZAWA, T., ASHWORTH, V. and PROCTER, R. P. M. (1988).
"Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete".
Corr. Engin., 44(7), pp. 489-499.

- ZELWER, A. et BUIL, M. (1989). "Extraction de la Phase Liquide des
Ciments Durcis". Bull. Liaison Labo. P. et Ch. Vol. 163. pp. 93-97.