

Influencia de la naturaleza mineralógica de las adiciones en el comportamiento de la pasta endurecida del Cemento Portland^(*)

I.- Acción del hielo

Por JESUS SORIANO CARRILLO

Doctor en Ciencias Geológicas
Laboratorio Central de Estructuras y materiales.
(Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas)

Se estudia la influencia que la naturaleza mineralógica de diferentes adiciones (montmorillonita, sepiolita, caliza molida, y dolomia molida), ejercen sobre la resistencia al hielo de la pasta endurecida de cemento portland.

Se establecen dos tipos principales de rotura de flexotracción, de acuerdo con la naturaleza mineralógica de la adición y la forma de curado de las probetas.

Se discute el mecanismo de formación de los tipos de rotura aparecidos.

1. INTRODUCCION

El hormigón endurecido es, como se sabe, un sólido compuesto de fragmentos de rocas, de dimensiones variables, englobadas en una pasta de cemento. Sus propiedades mecánicas, y, más particularmente, las condiciones de rotura por la acción de fuerzas exteriores, no estaban, hasta finales de los años cincuenta, suficientemente explicadas.

Hasta 1950 estaban admitidas, por la mayoría de los autores, las hipótesis de Feret (1), según las cuales la naturaleza mineralógica de los áridos no tenía ninguna influencia en el comportamiento del hormigón endurecido. Ahora bien, en 1956, Farran (2), demuestra que: "... el primer factor que hay que considerar en el estudio de la rotura del hormigón, bajo la acción de fuerzas exteriores, es, sin duda, la naturaleza mineralógica de los áridos empleados en la fabricación del mismo."

Evidentemente, la naturaleza mineralógica de los áridos tiene un papel preponderante en la resistencia de los hormigones sometidos a cargas exteriores ya que la mineralogía de los áridos condiciona de forma fundamental la adherencia entre la pasta de cemento y el árido (2). Así pues ocurre pensar que también será un factor deter-

minante en la resistencia de los hormigones sometidos a esfuerzos interiores, producidos por un agente físico como el hielo.

El presente trabajo pretende determinar la influencia que, la naturaleza mineralógica de ciertas adiciones, ejerce, sobre la resistencia al hielo de probetas cemento-adición, ya que de acuerdo con Maso (3), es sobre probetas de mortero o de pasta endurecida donde mejor puede investigarse este tipo de fenómenos.

Finalmente indicar que las adiciones utilizadas en el presente trabajo, han sido, por una parte, minerales de arcilla, montmorillonita y sepiolita, y por otra parte, rocas carbonatadas, caliza y dolomia.

2. CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LAS ADICIONES

A continuación, y de una manera somera, veremos las principales características estructurales de las adiciones utilizadas.

Con respecto a la montmorillonita, hay que señalar que la estructura de este mineral fué establecida por Hofmann y col. (4), sufriendo después ligeras variaciones. Se trata de un filisilicato del tipo 2:1.

La estructura se compone de dos capas de tetraedros de sílice con una capa octaédrica

(*) Se admiten comentarios sobre el presente artículo, que pueden remitirse a la Redacción de esta Revista, hasta el 31 de enero de 1981.

central. Si el Al ocupa el centro de los octaedros aparecerá sólo en dos tercios de las posiciones posibles y el mineral se llama dioctaédrico. Si el Mg es el que ocupa el centro de los tetraedros, aparecerá en todas las posiciones posibles, y el mineral se denominará trioctaédrico. Hay que destacar que los oxígenos de cada lámina son adyacentes a los de las láminas superior e inferior y por tanto el enlace entre ellas será muy débil dando lugar a una exfoliación perfecta perpendicular al eje *c*, y además permitirá que se coloquen entre ellas moléculas polares que darán lugar a la característica expansibilidad de la red de este mineral de forma que el espaciado teórico, de 14 Å, puede variar entre los 10 y los 20 Å.

La fórmula teórica es $(\text{OF})_4 \text{Sig Al}_4 \text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pero pueden existir gran cantidad de sustituciones isomórficas, tanto en las capas tetraédricas como en las octaédricas, aunque son más numerosas en las últimas.

Estas sustituciones isomórficas provocan un déficit de carga de 0,5 a 1 por celdilla, lo que hace que sea posible la introducción entre ellas de diversos iones, que pueden intercambiarse entre sí.

Con respecto a las características estructurales de la sepiolita, hay que señalar que Fersmann (5) describió inicialmente, este mineral como el término magnésico de la serie sepiolita-atapulgitapaligorskita. Trabajos posteriores demostraron que no existe tal serie sino que son minerales de estructura diferente. Así Brindley (6), establece que la estructura de la sepiolita está formada por una serie de láminas de talco, asociadas de tal forma que aseguran la continuidad de la capa hexagonal de forma que los tetraedros de sílice se inviertan cuando se pasa de una lámina a otra.

Existen además cadenas de agua, paralelas al eje *c*, con comportamiento zeolítico.

La fórmula general de la sepiolita viene dada por: $(\text{OH}_2)_4 (\text{OH})_4 \text{Mg}_8 \text{Si}_{12} \text{O}_{30} 8\text{H}_2\text{O}$.

Martin Vivaldi y col. (7) consideran a este mineral como intermedio entre los dioctaédricos y los trioctaédricos, lo que explica su carácter fibroso.

Con respecto a las rocas carbonatadas empleadas, señalaremos que en el caso de la calcita, y de acuerdo con Amorós (8), su estructura es del tipo "estructura con radical isla", de forma que en dicho mineral "el empaquetado primitivo de oxígenos está roto por el C^{4+} y el Ca^{2+} , aquel menor aunque el Si^{4+} , y el Ca^{2+} mayor que el Mg^{2+} . Tan pequeño es el C^{4+} que en vez de

colocarse en las lagunas tetraédricas ocupa las triangulares, mientras que el Ca^{2+} sigue ocupando los octaédricos". Como consecuencia de la pequeñez del Ca^{2+} se independizan en la estructura radicales CO_3^{2-} perfectamente definidos unidos entre sí por los Ca.

Con respecto a la dolomita, y de acuerdo con Wyckoff (9), hay que señalar que su red es semejante a la de la calcita, aunque de cada dos átomos de Ca, uno está sustituido por Mg, lo que origina una simetría inferior y un ligero desplazamiento de la estructura.

3. METODOS EXPERIMENTALES

3.1. Fabricación y curado de probetas

Indicaremos en primer lugar, que las probetas empleadas en el presente trabajo no han sido las convencionales de 4 x 4 x 16 cm., utilizadas habitualmente, sino miniprobetas prismáticas de 1 x 1 x 3 cm. y de 1 x 1 x 10 cm.

Conviene señalar que el uso de este tipo de probetas ha sido preconizado en los últimos años por varios autores, así, Gaca (10), Dalziel (11) y Soriano (12), han encontrado una serie de dominios de aplicación para este tipo de miniprobetas tales como: investigación de conglomerantes, estudios sobre previsión de resistencias, control de fabricación y calidad, etc.

La principal ventaja de este tipo de miniprobetas, en el problema que nos ocupa, es la rapidez de su puesta en equilibrio en las condiciones climáticas de ensayo.

Con respecto a las condiciones de curado de las probetas, hay que señalar que fueron meticulosamente cuidadas, conservándose las mismas en salas con temperatura y humedad relativa constantes.

Hay que indicar que la mitad de las probetas se conservaron durante diez días después de su amasado, en agua y la otra mitad al aire, también durante diez días, la temperatura de $21 \pm 2^\circ \text{C}$. y el grado de humedad, de $93 \pm 2\%$ de la sala de conservación perfectamente controlados. Se fabricaron probetas con un 5, 10 y 20 % de adición, referido al peso de cemento. Por otra parte, y ante la imposibilidad de mantener constante la relación a/c, debido a la diferente naturaleza mineralógica de las adiciones, se recurrió a la fabricación de todas las probetas con la misma consistencia (escurrimiento del 15 %).

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA MINERALOGICA DE LAS ADICIONES

Tanto la adición como el conglomerante se han dosificado con un error menor del 1/1000 y la homogeneización de la mezcla se llevó a cabo durante dos horas en un molino rotatorio con bolas de caucho blando. Se comprobó la homogeneización por un ensayo de uniformidad de color, con distintas partidas de una misma mezcla, y por una dosificación de sulfatos en tres muestras diferentes de cada serie fabricada.

En la tabla adjunta se indica la notación utilizada, así como la composición de las diferentes mezclas estudiadas.

TABLA N.º 1

Notación	Adición utilizada	% cemento	% adición
PP		100	
CM1	Montmorillonita	95	5
CM2	Montmorillonita	90	10
CM3	Montmorillonita	80	20
CS1	Sepiolita	95	5
CS2	Sepiolita	90	10
CS3	Sepiolita	80	20
CC1	Caliza Molida	95	5
CC2	Caliza Molida	90	10
CC3	Caliza Molida	80	20
CD1	Dolomia Molida	95	5
CD2	Dolomia Molida	90	10
CD3	Dolomia Molida	80	20

3.2. Ciclos de hielo-deshielo

Después de conservar las probetas, en las condiciones de curado indicadas anteriormente, fueron sometidas, diariamente, a ciclos de hielo en una cámara frigorífica a -20°C ., durante cuatro horas. El deshielo se efectuó por inmersión de la probeta en agua a $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$., durante las veinte horas siguientes. Todas las probetas fueron sometidas a un total de 28 ciclos. Las probetas de referencia de cada serie se conservaron de acuerdo con sus condiciones de curado.

Transcurridos 38 días desde su fabricación, se procedió a la rotura de todas las probetas, testigos incluidos, después de haberlas mantenido, durante 24 h. en agua a $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$., transcurrido el último ciclo de hielo. La cámara frigorífica utilizada así como las bandejas de deshielo cumplen la norma UNE 7062 (13).

3.3. Examen de las superficies de fractura

Inmediatamente después de la rotura de las probetas, se procedió al examen de las superficies

de fractura mediante un microscopio electrónico de barrido de la firma International Scientific Instruments, modelo Super III. Dicho microscopio lleva acoplado un sistema de análisis por dispersión de energía de rayos X de la casa Kevex, modelo 5.100 C.

Hay que señalar que aunque el tiempo transcurrido entre la rotura y el examen de la probeta fue solo de unos minutos, las probetas se conservaron, una vez rotas y hasta su observación, en un desecador, con el fin de evitar posibles carbonataciones en la superficie a estudiar.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION DE LOS MISMOS

En la tabla n.º 2 se indican los valores de la resistencia a la compresión de los diferentes conglomerantes estudiados, después de haber sido sometidos a 28 ciclos de hielo-deshielo.

Como es lógico, los resultados medios que se dan en dicha tabla no tienen más que un mero valor orientativo, sin que puedan tomarse, en ningún caso, como valores absolutos.

Señalar igualmente, que en algunos casos las probetas no resistieron los ciclos a que fueron sometidas por lo que no se tienen datos sobre su resistencia, razón por la cual nos vimos obligados a fotografiar el estado en que se encontraban algunas probetas, con el fin de dejar un testimonio gráfico de las mismas al finalizar el ciclo. (Figura 1).

TABLA N.º 2

Muestra	Probetas de referencia (Kg./cm ²)	Conservación inicial aire (Kg./cm ²)	Conservación inicial agua (Kg./cm ²)
PP	892	775	745
CM1	600	241	168
CM2	460	79	10
CM3	285	Sin datos	Sin datos
CS1	722	566	Sin datos
CS2	505	Sin datos	Sin datos
CS3	299	Sin datos	Sin datos
CC1	824	720	566
CC2	725	694	203
CC3	668	481	72
CD1	833	747	351
CD2	808	735	170
CD3	736	376	105

Junto con el estudio de la resistencia a la compresión se realizó un estudio de la forma de la rotura de las probetas al ser sometidas a esfuerzos de flexotracción.

Las figuras 2, 3, 4 y 5 muestran el aspecto característico de la superficie de fractura para los dos tipos de adiciones utilizadas y para los dos tipos de conservación inicial.

Del examen de las citadas fotografías se deduce inmediatamente que aparecen dos tipos característicos de rotura, según cual haya sido el modo inicial de conservación de las probetas y la adición empleada.

Así, en el caso de probetas con adición de minerales de arcilla y conservadas inicialmente al aire, se observa un tipo de rotura totalmente diferente a la que presentan las conservadas inicialmente en agua.

En el primer caso, conservación inicial al aire, este tipo de rotura puede explicarse mediante el fenómeno físico de la migración del agua libre cuya existencia, en el caso de los hormigones, ha sido puesta de manifiesto por Berthier (14). Así, al someter las probetas a la acción del hielo, la temperatura crece desde la superficie hacia el interior. Cuando la superficie alcanza la temperatura de congelación, las moléculas de agua se desplazan desde el interior hacia el exterior, donde aportan su calor latente de solidificación, lo que hace que disminuya la velocidad de progresión del hielo, por lo que puede apreciarse una cierta "barrera" superficial en la que el efecto destructor del hielo queda disminuido. (Figura 2).

Por el contrario, en el interior de la probeta el desplazamiento del agua es muy lento siendo el

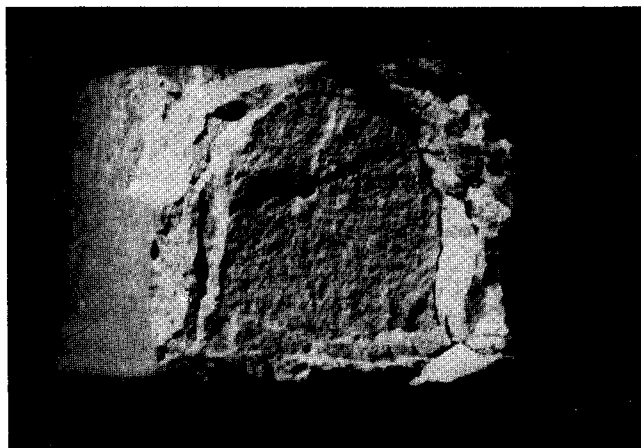


Figura 2.- "Muestra CM2. Conservación inicial: Aire"

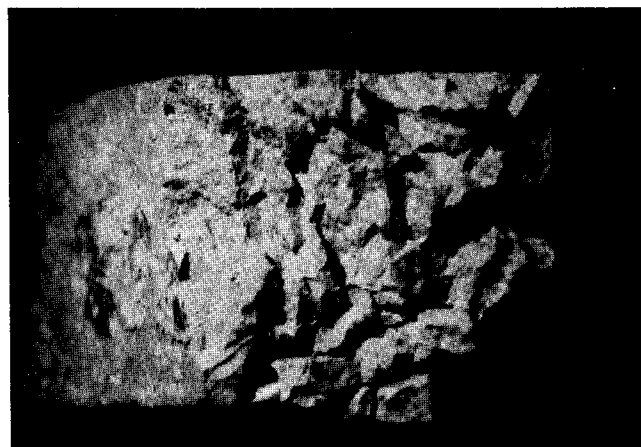


Figura 3.- "Muestra CM2. Conservación inicial: Agua"

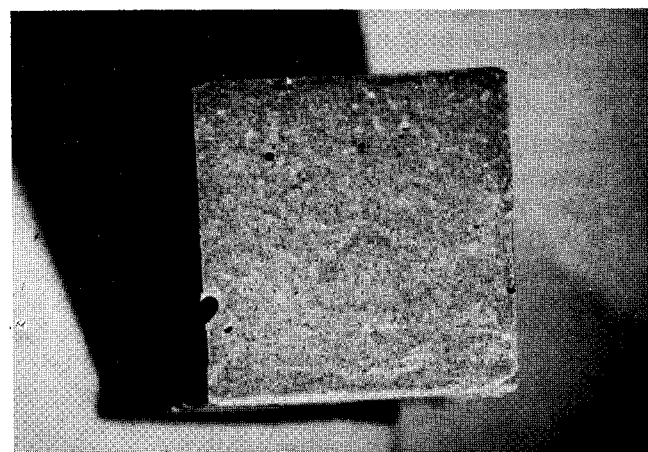


Figura 4.- "Muestra CC1. Conservación inicial: Aire"



Figura 1.- "Muestra CS3. Conservación inicial: Agua"

enfriamiento, por tanto, mucho más rápido, por lo que los efectos del hielo se dejan sentir con mayor intensidad. Como es natural para la aplicación de esta teoría es necesaria la presencia de "canales" por los que pueda desplazarse el agua. Ahora bien, en el caso de adiciones de minerales de arcilla, estos "canales" quedan asegurados, en primer lugar, por su propia estructura y en segundo lugar por la total falta de adherencia (2), (12), entre dichos minerales de arcilla y la pasta de cemento, por lo que los defectos de adherencia pueden estar llenos de agua, así como los canales estructurales de los minerales de arcilla y las demás discontinuidades del conglomerante, contribuyendo así a la destrucción del mismo por el hielo.

Conviene señalar igualmente, que durante los procesos de hidratación del conglomerante pueden crearse huecos que, a su vez, pueden rellenarse de agua y contribuir a la destrucción del conglomerante al producirse el cambio de estado del agua libre (15).

Para este mismo tipo de adiciones y en el caso de haber sido conservadas inicialmente las probetas en agua, no se da esta protección por migración ya que al estar el conglomerante en agua desde un principio, todos los defectos de adherencia superficiales estarán rellenos de agua, y además como el proceso de hidratación estará más avanzado existirán más huecos en los que penetrará el agua libre, por lo que en este caso el factor primario de destrucción serán las presiones hidrostáticas desarrolladas en la transformación del agua libre en hielo. (Figura 3).

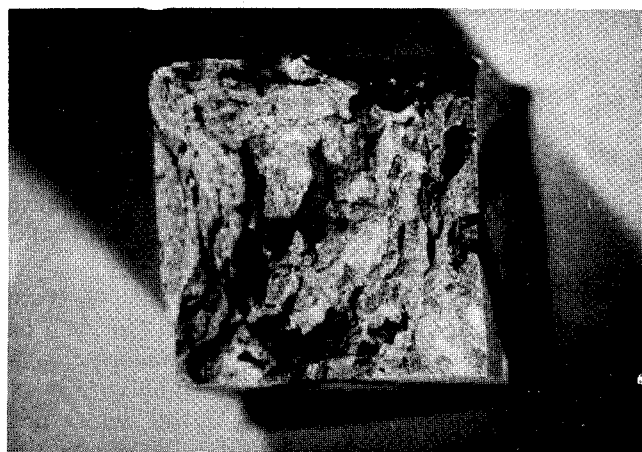


Figura 5

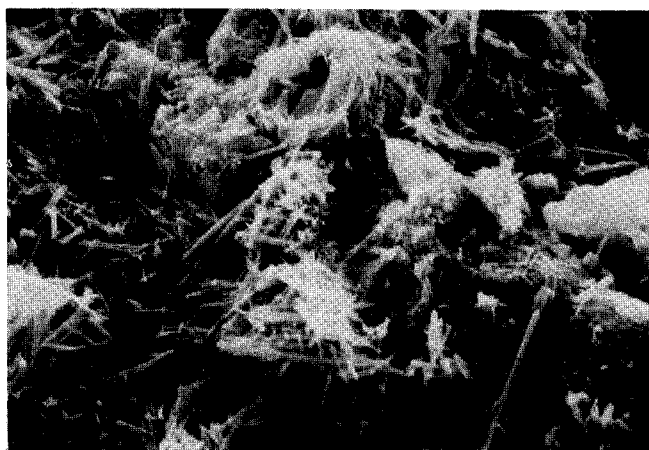


Figura 6.- MEB. CSH X3.000. Muestra CC2. Conservación inicial: Agua.

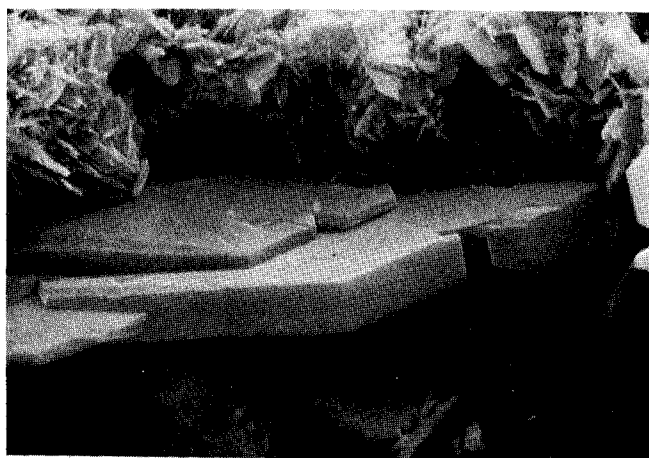


Figura 7.- MEB. Portlandita X2.340. Muestra PP. Conservación inicial: Agua.

En el caso de las adiciones carbonatadas estos dos tipos de rotura también se ponen de manifiesto, aunque con mucha menor intensidad, y de forma diferente.

Así, la rotura con "protección por migración", que en el caso de adiciones arcillosas aparece cuando las probetas se han curado al aire, se presenta en probetas conservadas en agua con el menor porcentaje de adición (Figura 4) apareciendo el segundo tipo de rotura en probetas conservadas en agua con un mayor porcentaje de adición (Figura 5). Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta que dado que este tipo de adiciones no tienen estructura abierta presentando además una estructura con radical isla, el factor determinante es, en este caso, la absorción



Figura 8.- MEB. Portlandita X 1200. Muestra CC2. Conservación inicial: Agua.

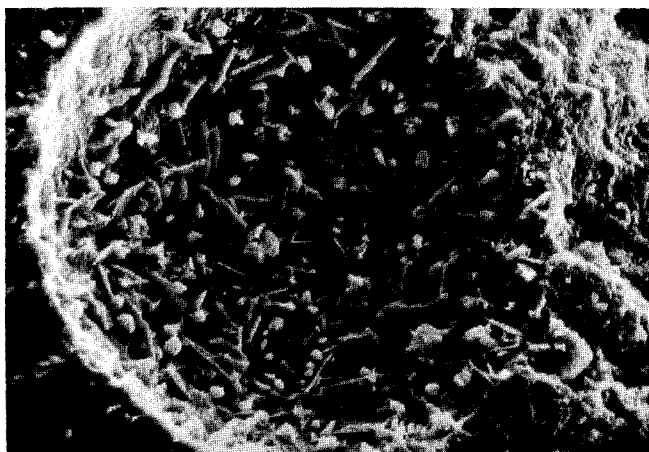


Figura 9.- MEB. Aspecto de un poro X248. Muestra CC2. Conservación inicial: Aire.

de agua del medio exterior y esto está íntimamente ligado con la unión pasta-adición que, es este caso, y como ya hemos indicado es íntima. (2).

Las figuras 6 a 9 muestran algunos aspectos de las probetas estudiadas.

Así, en la figura 6 puede apreciarse el efecto del hielo sobre los cristales de silicato cálcico hidratado (CSH), muchos de los cuales pueden observarse totalmente "segados" por la acción del hielo.

En las figuras 7 y 8 puede apreciarse el efecto del hielo sobre cristales de portlandita.

La figura 9 muestra el aspecto de un poro, en el que se puede ver la presencia de cristales de portlandita.

5. CONCLUSIONES

De los estudios llevados a cabo sobre el comportamiento frente a la acción del hielo de probetas fabricadas con diferentes mezclas de cemento y adición, diferencia que no solo se refiere a la naturaleza de la adición sino también a su cuantía en la mezcla, se deducen las conclusiones siguientes:

A) *Por lo que a la naturaleza de la adición se refiere.*

- 1.º A igualdad de porcentaje, la adición de minerales de arcilla, determina una caída de resistencia mecánica sensiblemente superior a la que produce la adición de rocas carbonatadas.
- 2.º En el caso de adiciones de minerales de arcilla, se ha observado que el factor primario de fisuración de las probetas está constituido por las presiones hidrostáticas desarrolladas después de la transformación del agua libre en hielo.
- 3.º La acción disruptiva del hielo es más intensa en el caso de la adición de sepiolita que en el caso de adición de montmorillonita.
- 4.º La mayor resistencia al hielo de las probetas con adición de dolomía molida, frente a las probetas con adición de caliza molida, puede deberse al menor desarrollo de estructuras macladas en la dolomita, lo que impide una mayor absorción del agua.

B) *Por lo que al porcentaje de adición se refiere:*

- 1.º La acción destructiva del hielo es tanto más intensa, cualquiera que sea la naturaleza mineralógica de la adición, cuanto mayor sea su proporción en la mezcla.

C) *Por lo que al sistema de conservación inicial se refiere. .*

- 1.º La acción del hielo sobre la resistencia de las probetas es más intensa en las conservadas inicialmente en agua que en las inicialmente conservadas al aire.
- 2.º Se ha observado dos tipos característicos de rotura en flexotracción según que las probetas estuviesen conservadas inicialmente en agua o en aire, pudiéndose explicar estas roturas en virtud de un proceso de migración del agua de las probetas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Feret, R. "Sur la forme et l'état de surface des éléments inertes des bétons". Annales I.T.B.T.P., Mars - Avril 1937.
- (2) FARRAN, J. "Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydrates des ciments et les matériaux enrobés". Rev. Mater. Constr., 490-491, 155-172 y 492, 191-209. 1956.
- (3) MASO, J. C. "La nature minéralogique des agrégats facteur essentiel de la résistance des bétons à la rupture et à l'action du gel". Rev. Mater. Contr., 647-648, 274-276 y 649, 321-330. 1969.
- (4) HOFMANN, U.; ENDELL, K.; WILM, D. "Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit". Zeitschr. Krist., 86, 340-348. 1933.
- (5) FERSMANN, A. "Recherches sur les silicates de magnésie". Mem Acad. Sci. Saint-Petersbourg, 32, 377-392. 1913.
- (6) BRINDLEY, G. W. "X-ray electron diffraction data for sepiolite". Amer. Min. 44, 459-500. 1959.
- (7) MARTIN VIVALDI, J. L. y CANO-RUIZ, J. "Contribution to the study of sepiolite. II. Some considerations regarding the mineralogical formulae" Clays and Clays minerals (4th. Nat. Conf. 1955), 173-176. 1956.
- (8) AMOROS, J.L. "El cristal". Ed. Urania. Barcelona. 1975.
- (9) WYCKOFF, R.W.G. "Crystal structures". Vol. 2. Ed. Wiley. New York. 1964.
- (10) GACA, A. "Determinación rápida de la clase de cemento al medio de probetas prensadas". Cement apno. Gip. 7-8, 18-28. 1963.
- (11) DALZIEL, J. A. "A mini-cylinder test for the rapid determination of cement quality" Cement Technology, July-August, 105-112. 1971.
- (12) SORIANO, J. "Influencia de algunas adiciones minerales en el comportamiento de la pasta endurecida de cemento portland". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1978.
- (13) INSTITUTO NACIONAL DE RACIONALIZACION DEL TRABAJO. "Determinación de la resistencia a la intemperie de los ladrillos de arcilla cocida. Ensayo de heladicidad". Norma UNE 7062. 1953.
- (14) BERTHIER, P. "Recherches récentes sur le gel des matériaux de construction et leurs conséquences pratiques" Annales I. T.B.T.P. September 1960.
- (15) POWERS, T.C. "Résistance au gel du béton jeune" Annales I.T.B.T.P. 1957.