



14 20j
UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DE LOS CATIONES-SODIO,
MAGNESIO, CALCIO - SOBRE LA
REACCION DE HIDRATACION DEL
C₃A EN EL CEMENTO



EMPLEMA DE LA FACULTAD
DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
ALAN GRAJEDA JIMENEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página.
Introducción.	1
Capítulo 1 (Antecedentes).	3
Capítulo 2 (Parte Experimental).	14
Capítulo 3 (Resultados y Discusión).	21
Capítulo 4 (Conclusiones).	38
Gráficos.	40
Bibliografía.	66

INTRODUCCION.

Desde los tiempos prehistóricos, hasta la actualidad, se han aprovechado las propiedades de los materiales que abundan en la naturaleza. Así, las características físicas de ciertos tipos de rocas y materiales hicieron posible la construcción de casas, puentes, grandes obras arquitectónicas como las desarrolladas por las civilizaciones antiguas; y actualmente cosas como el desarrollo tecnológico requiere de la incorporación de este tipo de materiales en la edificación de innumerables construcciones para diferentes usos habitacionales, recreo, transporte, industriales, etc.

Con la participación del cemento, sus propiedades, es factible edificar estructuras como el "Estadio Azteca" de México; el "Estadio Olímpico" de Ciudad Universitaria; el puente de "La Venta" en el Estado de México construido como parte integrante de la nueva carretera que une las ciudades de México y Toluca.

Como se observa, basta dar solo unos ejemplos para apreciar la gran aplicabilidad del cemento. Pero, ¿Qué es el cemento? El cemento es una mezcla de silicatos que al hidratarse principalmente, que al hidratarse forma una pasta con alto grado de adherencia y de resistencia que hacen posible la fabricación de diversos objetos y edificación de construcciones.

El presente trabajo tiene como principal objetivo el estudiar la influencia que tienen los iones calcio, magnesio y sodio sobre la reacción de hidratación de una de las fases del cemento, el silicato

delos del silicato trisilicato, así como la producción de los
iones cloruro provenientes de la sal respectiva, en la posible
formación de compuestos cuando se genera reacciones entre el
silicato durante la hidratación del cemento.

Para alcanzar los estos objetivos nos valdramos de diversas
técnicas de análisis como son: análisis por rayos X, espectroscopía
atómica, fotometría de flama, potenciometría e ionselectiva,
polarografía de pulso, difracción de rayos X, espectroscopia de
infrarrojo.

La tesis desarrollada, es parte de una serie de trabajos
realizados por un grupo de egresados de nuestra Facultad de Química
(10,13,14,15), abocados a conocer qué es el cemento, análisis de
influencia de diversos agentes ya sea físicos o químicos en la
consistencia del cemento; como modificar sus propiedades, otros
aspectos de suma interés tendientes a prever información,
controlar los medios para lograr la optimización en el uso del
cemento.

CAPÍTULO I

ANTCEDENTES

La corrosión es un fenómeno electroquímico que se presenta sobre los metales, y consiste en la degradación de los mismos, debido a reacciones que se efectúan entre las especies presentes (agua, oxígeno, metal, etc.) a la influencia de algunas otras variables de tipo físico-químico como son pH, temperatura, presión, etcétera.

En concreto se trata de una reacción en la cual hay transferencia de electrones implica necesariamente una oxidación y una reducción. En las estructuras de concreto no es la excepción. El refuerzo metálico del concreto también sufre el efecto de la corrosión (1,2) ya que, de acuerdo a las condiciones existentes se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones:



$$E^{\circ} = 0.440 \text{ v.}$$

Potencial Redox Estándar (E^o).

y como reacción catódica (reducción):



$$E^{\circ} = 0.401 \text{ v.}$$

Potencial Redox Estándar (E^o).

en consecuencia el potencial del refuerzo metálico va en detrimento

de la resistencia de la estructura.

La presencia de iones cloruro contribuye a acelerar el fenómeno de la corrosión sobre la varilla soporte.

Los iones cloruro pueden encontrarse en estos medios por diversas causas, como puede ser la influencia del medio circundante ya en las zonas cálidas o tropicales; agua marina con la cual la concentración de cloruro es abundante y difunde a través de los poros del cemento de las construcciones (10). En los países nórdicos en épocas de nevadas intensas, se utiliza sal de roca cuya composición es CaCl_2 y NaCl principalmente; a también se utilizan CaCl_2 como descongelante de la carpeta asfáltica, lo cual implica que a medida que se consume la nieve, queda una capa de sal, cuyos iones cloruro penetran con gran facilidad causando deterioro en la consistencia de las carreteras (11).

El CaCl_2 (cloruro de calcio) se utiliza en el campo de la construcción como agente acelerante de fraguado en la mezcla de cemento, provocando que al existir estas especies afecte la velocidad de corrosión (10,12), los niveles de oxígeno (16) y anhídrido, contaminaciones o heterogeneidades en la varilla, pH de la solución o mezcla, carbonatación de la pasta de cemento (17), fracturas en el concreto (18), corriente desviadas desde luego como ya se menciona el grado de la protección metálica se va disminuyendo.

Existen hasta el momento tres teorías que tratan de explicar el papel electroquímico de los iones cloruro libres:

- a) Teoría de la capa de óxido.- El metal se recubre con una capa de óxido. Los iones cloruro lo penetran a través de los poros.
- b) Teoría de la adsorción.- Los iones cloruro son adsorbidos en

La velocidad del ácido en competencia con el oxígeno, cuando coincide exactamente, es que provoca la neutralización del ácido, facilitando la disolución del cemento.

La teoría del complejo cloruro-hierro, con los iones cloruro, el hierro combinado por los iones ferrico producidos por la oxidación del Fe. Se forma un complejo soluble entre el cloruro, el hierro, el cual puede difundir lejos del ánodo destruyendo la capa protectora de Fe(OH)_2 , permitiendo la corrosión. A consecuencia constante del electrodo el complejo hierro-cloruro se rompe lo que provoca la precipitación de hidróxido ferrico, quedando libre los iones cloruro que complejan más hierro del ánodo. Existen algunas evidencias que apoyan esta teoría (14).

Cuando el fenómeno de la corrosión no se ha supuesto implícito que el estado formado aumenta 4 veces el volumen normal produciendo la expansión del cemento. Por lo tanto agrietamiento y traspases. El complejo formado de hierro-cloruro puede producir tensiones en la pasta.

Por lo que respecta a la velocidad de corrosión, tanto el pH como la concentración de iones cloruro influyen de manera notable (14).

En la gráfica 1, el hábito presenta, en la concentración en la cual el NaCl actúa con mayor agresividad, posteriormente desde la velocidad de corrosión a medida que aumenta su concentración, la cantidad disuelta de sal es tal, que no permite la actividad de oxígeno. Además, hemos demostrado que en el agua marina la penetración de cloruros se ve reducida debido a la precipitación de

MgCl_2 . Por lo que respecta a la gráfica C, a pH elevado (mayor la velocidad de corrosión aumenta considerablemente, en cambio a pH elevado disminuye, esto es debido a la pasivación del metal.

Influencia de cloruros.

Se han realizado experimentos tendientes a establecer las velocidades de corrosión de varillas para morteros, cuya relación cementaria es 1:3, relación agua-cemento = 0.45 y 0.5 por litro de cemento, y el patrón correspondiente. Así, se ha logrado observar que la presencia de iones cloruro aumenta la velocidad de corrosión del acero del sobre hasta diez veces más que con respecto al patrón (velocidad = 0% de cloruros). Por lo que respecta a las relaciones agua-cemento 0.45, a medida que es mayor, implica aumento en la velocidad de corrosión, esto es debido a la presencia de mayor número de poros, por lo tanto hay mayor difusión de oxígeno, humedad, cloruros. Además, la velocidad de corrosión a tiempos iniciales de reacción es muy grande, y a medida que el tiempo transcurre la densidad de corriente es menor.

Influencia del tipo de sal (Cl).

La información existente muestra que el CaCl_2 es mucho más agresivo que el MgCl_2 , NaCl , KCl .

Con respecto al tiempo de reacción de hidratación del cemento, la velocidad de corrosión del acero estático disminuirá independientemente del salino presente (Mg , Ca , Na), ya que al principio de la reacción la velocidad de corrosión es muy elevada.

La explicación que se da a este hecho es que cuando se añade CaCl_2 al cemento Portland, implica con efectos corrosivos sobre el refuerzo del concreto. Forma una estructura de CaOH más abierta al

Señalándose además, desarrollo a través de conductividad eléctrica, la medición del pH de la solución con pH-metro. Previamente se realiza una mayor verificación de corrosión.

Con la zona potencialmente de corrosión de acero se elige el producto de la reacción de formación del cemento, el cual se realiza con la siguiente reacción: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$



Esta reacción genera un pH más alto, genera un pH entre 10-14.



pH en función de la solubilidad del hidróxido de calcio, intervalo 10-13.

De este modo:

Mayor vel. de corrosión en pH más alto > pH $Ca(OH)_2$ > Mayor vel. corr.

Existen varios métodos para evitar los fenómenos de corrosión en concreto:

- Uso de inhibidores de corrosión: $NaNO_2$, $Na_2Cr_2O_7$, $FeSO_4$, benzoato de sodio, etc.
- Impermeabilizantes: Estireno de calcio, estireno de sodio (14, 15, 16).
- Protección Catódica.
- Corriente impresa.
- Zonas agregadas, o capas protectoras superficiales.

Variación de la resistencia a la compresión de pastas de cemento.

Se han realizado análisis para determinar la resistencia a la

compresión de pastas de cemento a diferentes temperaturas de curado, presentando mayor resistencia las pastas hidratadas a temperatura menor (20) debido a la mejor hidratación + proceso de (20). También es importante la relación agua-cemento en la hidratación y por consiguiente en la resistencia. Generalmente, a 20 años de reacción el cemento adquiere su máxima resistencia.

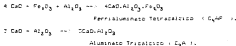
Por lo que respecta a la influencia de sigruros en la resistencia a la compresión, se ha visto que la presencia de estos de modo controlado aumenta la resistencia del cemento.

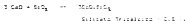
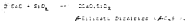
Lopez (12) ha realizado estudios acerca del comportamiento que presenta la pasta de cemento en presencia de sales (Ca, Mg, Na) provenientes de la sal utilizada; al analizar los resultados no se observa un efecto significativo en la resistencia a la compresión.

CEMENTO, FASES.

El cemento como se dijo en la introducción, para adquirir sus propiedades, requiere de un proceso cuidadoso de elaboración desde la selección de la materia prima (arcillas, calizas, silice, yeso, ferrita) hasta el envasado del producto final; pasando por los respectivos controles de molienda, temperatura, presión, homogenización.

Durante el proceso de fabricación se forman las diferentes fases o agregados:





La mezcla de estas cuatro fases constituirán lo que se denomina:

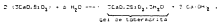
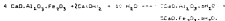
"Clinker".

Clinker + yeso = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = Cemento Portland.

TIPOS DE CEMENTO PORTLAND.

Tipo	Elemento-Descripción	Composición de la fase (%)						
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	yeso	CaO	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
I	De uso general.	45	27	11	8	2,2	0,5	7,8
II	Resistencia superior a la acción de SO_4^{2-} .	44	33	5	12	2,5	0,4	7,6
III	Rápida resistencia mecánica.	50	17	13	9	2,0	0,7	8,1
IV	Bajo calor de hidratación.	28	49	4	12	1,8	0,3	7,5
V	Alta resistencia a los sulfatos.	38	43	4	9	1,9	0,5	7,7

REACCIONES DE HIDRATACION DE LAS PRINCIPALES FASES DEL CEMENTO.





Springer (Figura)

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO AL HIGH-STRENGTH

C_3F -Responsable de resistencia a cargas tempranas / 28 días de reacción.

C_2F -Responsable de la resistencia a cargas a largo plazo / de 28 días de reacción.

C_3A -Responsable del calor de hidratación liberado. Responsable del ataque de los sulfatos; de la varación del volumen; grietas.

C_4AF -Incluye peso en la resistencia.

CaO -Provoca dilatación y agrietamiento de la pasta de cemento.

MgO -Provoca expansión retardada.

Na_2O y K_2O -Causan dilatación y agrietamiento, disminución de resistencia y durabilidad del concreto.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Controla el tiempo de fraguado; la hidratación del clínker; evita el fraguado relapago.

Reactividad de las fases del cemento, con el agua:

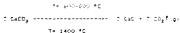


también en este orden es la magnitud del calor liberado de reacción.

Después de haber mencionado las variedades del cemento portland que se fabrican, las fases que lo constituyen y su porcentaje, las propiedades que le confieren al cemento cada una de las fases al hidratarse, etc., es necesario profundizar más acerca de la fase aluminato tricálcico (C_3A), sus como se vio es la que libera el calor en la reacción de hidratación. Algunos investigadores como Reardon (34) afirman que un contenido alto de C_3A en el cemento, resulta fracturas en el fisado.

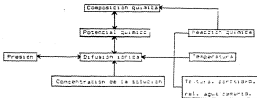
Síntesis de Ca_3F_2 (17)

La preparación a nivel laboratorio, consiste en poner a reaccionar una cantidad estequiométrica de CaCO_3 , deshidratando, reaccionando con el equivalente correspondiente de Al_2O_3 - calcinado a 1400 grados Celsius, según la reacción:



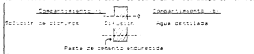
A nivel industrial se utiliza calcita (CaCO_3), como proveedor de alúmina, arcillas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Diversos experimentos como los desarrollados por Page (4), acerca de la difusión de iones cloruro provenientes de varias sales a través de pastas de cemento, muestran la influencia de variables físico-químicas en la contribución o impedimento para que los iones puedan difundir.



En la práctica, si el sistema de difusión consiste en dos compartimientos separados por una barrera de cemento endurecido, en un sector se encuentra una solución conteniendo cloruro de sodio de

calcio, magnesio, litio, sodio y potasio, en el caso de experimentos en solución acuosa desionizada. La cinética de difusión se determina mediante la variación en la concentración de iones, en los compartimientos.



De las anteriores investigaciones se ha obtenido, que el coeficiente de difusión D^{Cl} de los aniones es mayor que el de los cationes, por ejemplo, la energía de activación para poder difundir el ion sodio es de 30 kcal/mol, mientras que para los iones cloruro es de 12 kcal/mol ⁽⁷⁾. Es decir, la membrana de cemento funciona primero como una capa impermeable negativa y posteriormente impermeable a los iones positivos. Por lo que respecta al tipo de sal, el coeficiente de difusión es mayor para cationes divalentes, en comparación con los monovalentes:



Andrade (8), muestra en la gráfica 4, el porcentaje de cloruro libre cuando NaCl y CaCl₂ a dos concentraciones diferentes reaccionan con el cemento. Apreciando, que a pesar de aumentar la concentración de cloruros en la pasta de cemento, los iones cloruro libres son aproximadamente iguales en concentración cuando se añade CaCl₂ en los dos análisis realizados; es decir, para NaCl que son mayores y además, proporcionales a su concentración total.

Lo anterior sugiere la posible formación de un compuesto o agregado estable en la pasta de cemento, con el CaCl₂.

Thompson (9) y Page (10), realizaron ensayos de difusión de

CaCl_2 sobre pellets de cemento tipo de cemento con diferentes porcentajes de sus componentes. Después de haber sido hecha la reacción que se menciona, sobre la temperatura resultante se midieron los pesos.

Observaron que la velocidad de reacción depende de la difusión de los iones. Para cemento de ceniza de volcánica (CCV), cemento de ceniza (CC) tienen una menor difusión que en el cemento Portland tipo I (CPI), este menor que en el cemento de alta resistencia a sulfatos (CARS). Analizando el porcentaje de C_3A en cada uno de los cementos, se tiene:

Contenido de C_3A en cemento (%)	tipo	Difusión
24.0	CCV	menor
10.7	CC	↓ Mayor
7.1	CPI	
4.1	CARS	

La difusión es mayor a medida de una pasta de cemento a medida que el contenido de C_3A es menor. Lo que fortalece la hipótesis de la formación de un compuesto estable, pudiendo ser entre el CaCl_2 y el C_3A .

Hagley (8), en un principio afirma que se forma un compuesto "sulfatoaluminato hidratado" $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, pero no reaccionan todos los siluros. La cantidad de sulfatoaluminato hidratado es independiente de la concentración de siluros, y necesariamente depende del C_3A presente en el momento anterior de partículas de cemento en la pasta de cemento endurecida.

Huffman (9), ha observado la existencia de siluros

consecuentemente a faces, a diferentes profundidades dentro de la difusión sólida, entre ellas la sal de Friedel: $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Calleja (20) y otras investigaciones, reportan la formación de la sal de Friedel.

Rosenberg (21), ha determinado la velocidad de reacción entre el $CaCl_2$, cemento portland, es., como entre el $CaCl_2$ y el C_3A , resultados que muestran la reacción entre $CaCl_2$ y C_3A es cuestión de horas; el sistema $CaCl_2$ -cemento tarda días en reaccionar.

Se utilizó microscopía electrónica, para ver como la estructura de los productos de hidratación se había modificado, debido a la presencia de $CaCl_2$; Aunque, a una concentración de 2% de $CaCl_2$, aumenta la resistencia del cemento.

La diferencia en la velocidad de reacción, se explica debido a la presencia en el cemento de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ que reacciona con el C_3A para formar "Etringita" (18), lo que retarda la reacción entre el $CaCl_2$ y el C_3A . De otra manera, sin la presencia del yeso la reacción es directa.

Por análisis térmico diferencial (DTA), se ha determinado el número de moléculas de agua que hay en la sal de Friedel. Mediante microcalorimetría se puede comprobar el efecto de la temperatura en la cinética de reacción.

Como se mencionó, mientras la reacción entre C_3A y $CaCl_2$ es directa, en el cemento ocurre primero la reacción:



y posteriormente:



la cual ha sido caracterizada por difracción de rayos X (22).

Se ha visto que la sal de Friedel es estable en una atmósfera de CO_2 , ya que se carbonata fácilmente (17).

Por lo que respecta a la incorporación directa de las flechas llevadas a cabo entre el Cemento, el cloruro de sodio, se ve en que la existente en el caso de cloruro de calcio-cemento.

Para el sistema Cemento-Friedel-cloruro de sodio se busca poco en relación a las reacciones sucedidas, la posible formación de nuevos compuestos o agregados.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

Se mencionó en la introducción, los objetivos principales de esta tesis: Analizar los efectos que provocan los iones cloruro sobre el aluminato tricálcico en el cemento, así como, la influencia de los cationes sodio, magnesio, calcio; el estudio comparativo entre las especies químicas presentes y el tiempo de reacción de hidratación del cemento (0.5, 1, 3, 10, 20 días)

Para esto se contó con un patrón de referencia, que consiste de pasta de cemento Portland tipo I y agua bidestilada (relación $a/w=0.5$) para cada uno de los tiempos a estudiar. Después de la preparación de las muestras, la secuencia de análisis seguida en la experimentación es la siguiente:

Pastas de cemento con 3% de cloruros, y patrones. (Varios tiempos de reacción).	}	Determinación de cationes libres y totales.
		Determinación de cloruros libres y totales.
		Espectroscopía de Rayos Infrarrojos.
		Difracción de Rayos X.

Preparación de muestras .

Se prepararon probetas de pasta de cemento (cilindros de 5 cm de altura x 1 cm de diámetro). Las mezclas consistieron de cemento Portland tipo I, agua bidestilada ($a/w= 0.5$). Además se añadió 3% de cloruros con respecto al peso de cemento a partir de NaCl , CaCl_2 , y

$MgCl_2$. Para cloruro de sodio y cloruro de calcio, previamente las sales se desecaron en la estufa antes de pesarse. Por lo que respecta al cloruro de magnesio, debido a que partimos de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, se preparó una solución 0.004 M con respecto a la concentración de cloruros. Considerando que con esta solidez y, tomando una alícuota de 50 ml., se tiene al añadirlo el cemento una pasta con 30 de cloruros en relación al peso de cemento utilizado (100 g).

El secchado se llevó a cabo conforme lo establece la norma ASTM C 308-68, utilizándose una batidora Hobart de 3 velocidades.

Después del secchado, las muestras se vaciaron en moldes cilíndricos de vidrio (de las dimensiones antes mencionadas). Se introdujeron en la cámara de curado al 100% de humedad relativa y una temperatura constante de 21 grados Celsius. Todo esto con el fin de asegurar una mejor hidratación, además de simular de algún modo las condiciones atmosféricas presentes en zonas tropicales.

Al cumplirse los tiempos de reacción correspondientes, las muestras respectivas eran extraídas de la cámara de curado e introducidas en acetona para eliminar el agua que no se hubiese combinado, de esta manera paramos la reacción de hidratación. Posteriormente las muestras se colocaron en la estufa a 100°C durante 24 horas y, finalmente guardados en desecador de vidrio.

Extracción de iones solubles.

Debido a que parte del interés en realizar este trabajo es ver si hay reacción o formación de compuestos entre los iones del cemento y la sal añadida, es importante determinar la cantidad de iones cloruro y de sulfatos que se retienen, los que se solubilizan o que

se mantienen libres durante la reacción de hidratación del cemento.

Para ello se llevó a cabo una extracción con agua de ríos (A). Se pesaron 7.5 g. de pasta de cemento endurecido, se colocaron en el cartucho de extracción y se extrajo con 100 ml. de agua bidestilada como disolvente, durante 24 horas aproximadamente a 25°C.

La solución obtenida, después de enfriarse, se diluyó ligeramente con HNO_3 (1:1) y se aforsó a 500 ml. con agua destilada.

Determinación de cationes solubles.

Los cationes calcio, magnesio, sodio se determinaron por absorción atómica, en un Espectrofotómetro Varian-1475.

Cloruros libres.

Los iones cloruro libres, se determinaron por titulación potenciométrica a corriente nula (Potenciómetro Corning 125) con una solución de AgNO_3 0.05 N, y bureta de 10 ml. (clase A Pyrex). Tomándose alícuotas de las muestras de 25 ml.

Cloruros totales.

El análisis se llevó a efecto conforme lo dicta la norma C 114-83a. Se solieron probetas de pasta de cemento, se pesaron 250 g. de las diferentes muestras, se agregaron 15 ml de agua destilada y 5 ml de HNO_3 (1:1) hasta disolución total, se aforsó a 100 ml.

La técnica electroquímica Polarografía de Pulsos, se utilizó para determinar estos iones, debido a ser una técnica más sensible y que puede determinar de manera indirecta concentraciones ser a 10^{-4} M. Se utilizó un Polarógrafo Metrohm 62a.

Calcio, magnesio totales.

A partir de la solución preparada anteriormente, se determinaron

por absorción atómica.

Sólida total.

Se determinó por Fotometría de Flama (Fotómetro Corning 400).

Espectroscopia de Infrarrojo.

Se utilizó un Espectrofotómetro Perkin-Elmer 599 B. Parte de las probetas de cemento preparadas se agitaron en sortero de agua. Se pastillaron con KBr como disolvente, y se tomaron los espectros en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

Difracción de Rayos X.

Las muestras se agitaron adecuadamente en sortero de agua y fueron colocadas sobre placas de vidrio esmerilado. La superficie plana de polvo colocada fue aproximadamente de 1 cm^2 .

Los difractogramas se obtuvieron utilizando un Difractómetro Phillips P.M. 1005, filtro de Ni y radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$. Bajo las condiciones: 20 mA - 40 kV, $4 \times 10^2 - 3 - 0$.

Los difractogramas obtenidos fueron corridos a partir de valor $\theta = 5^\circ$ y hasta 70° angulares.

Aluminato tricalcico, C_3A .

Debido a que en el análisis de los espectros de infrarrojo y difractogramas de rayos x de las muestras de cementos se observaron algunas señales tenues, que pudieran ser de compuestos o agregados formados por la sal de cloruros y la fase Aluminato Tricalcico, se procedió a preparar pastas inconsistente de fase C_3A y las diferentes sales utilizadas: NaCl , CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes relaciones agua/fase, cloruros/fase:

Tabla 1

<u>Fase C₂A con:</u>	<u>cloruro/fase</u>	<u>agua/fase</u>
CaCl ₂	0.2727	0.5
CaCl ₂	0.13635	0.5
CaCl ₂	0.04545	0.5
MgCl ₂	0.2727	0.5
MgCl ₂	0.13635	0.5
MgCl ₂	0.04545	0.5
NaCl	0.2727	0.5
NaCl	0.13635	0.7
NaCl	0.04545	1.0

El porcentaje contenido de C₂A en el cemento Portland tipo I es aproximadamente del 11%, cuando añadimos un 3% de cloruro al cemento, la relación cloruro/fase es igual a 3%/11% = 0.2727. Se mantuvo esta misma relación para las pastas preparadas, además de otras como 0.13635 (correspondiente a una relación de 1.5% de cloruro) y 0.04545 (relación de 0.5% de cloruro) ambos porcentajes con respecto al peso de cemento utilizado.

Preparación de muestras (9 muestras).

Se pesó 1g de la fase aluminato trisulfato, así, como las sales a utilizar en sus porcentajes respectivos. Como se anotó anteriormente, la relación agua/fase varía, debido a que fue necesario disolver primero la sal en el agua de reacción (0.5-1.0 ml).

Las muestras después de 7 días de reacción, fueron analizadas por Difracción de Rayos X y Espectroscopia de Infrarrojo.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación y comportamiento de sustratos durante el fraguado.

Desde el momento en que las pastas de cemento se prepararon con diferente sal de cloruro se observó una diferencia en la velocidad de absorción del cemento al añadirse el agua de mezclado (con la sal disuelta), resultando el siguiente orden de rapidez en la absorción:



También se observó que durante el fraguado y después de dos días de reacción las pastas se expandieron en mayor o menor grado debido a la presencia de cloruros, cuya secuencia de expansión fue:



de este modo se aprecia al mismo tiempo la influencia de los cationes Hg, Ca, Na en el proceso de "fraguado" del cemento.

A continuación se presentan los resultados referentes a cationes libres, retenidos; así como, iones cloruro retenidos y extraíbles.

Cationes Libres.

En la tabla 2, se presenta el % de cation extraído con respecto al peso de la muestra analizada. Las gráficas 5 y 6 se refieren al % de sodio y calcio extraído. Para el catión sodio libre, de las diferentes muestras analizadas, se observa que el % es similar para el patrón y las mezclas (con sales de calcio y magnesio); por lo tanto el sodio extraído es el que se solubiliza del existente en el

Table 2

Dissociation Heat, 10145°		Dissociation Heat, 298° or 298°		
		Ca	Na	Mg
Patron	- 0.5	1.024	0.0	0.290
"	- 1.0	1.472	0.0	0.214
"	- 3.0	1.987	0.0	0.204
"	- 10.0	2.732	0.0	0.229
"	- 28.0	3.718	0.0	0.239
NaCl	- 0.5	1.550	0.0	2.021
"	- 1.0	1.880	0.0	2.008
"	- 3.0	1.408	0.0	2.132
"	- 10.0	2.932	0.0	2.070
"	- 28.0	3.195	0.0	1.898
CaCl	- 0.5	1.829	0.0	0.299
"	- 1.0	1.535	0.0	0.307
"	- 3.0	3.297	0.0	0.335
"	- 10.0	3.277	0.0	0.342
"	- 28.0	3.455	0.0	0.373
MgCl	- 0.5	1.484	0.0	0.276
"	- 1.0	1.454	0.0	0.317
"	- 3.0	2.890	0.0	0.345
"	- 10.0	3.000	0.0	0.353
"	- 28.0	3.054	0.0	0.346

cemento comercial; además, el % de calcio extraído no varía con el tiempo de reacción. Para la muestra conteniendo NaCl la relación de calcio extraído es mayor debido a la sal añadida; con respecto al tiempo de reacción se ve un ligero descenso en la concentración de especie extraída, posiblemente debido a la diferente porosidad de las muestras analizadas.

La gráfica b, manifiesta que el % de calcio extraído, con frecuencia es mayor cuando el cemento se mezcla con alguna sal, esto se ve si se compara con la curva del patrón obtenida. El orden de $\%$ de calcio extraído con respecto a la sal utilizada es:



Esto sobre de algún modo, las afirmaciones de investigaciones precedentes (2) de que sucede una reacción de intercambio iónico, que es más apreciable a menor tiempo para el CaCl_2 y MgCl_2 , no así, para el patrón y la muestra con NaCl que posiblemente ocurre con menor rapidez, posteriormente, a partir de 10 días de reacción el desplazamiento es menor; esto lo vemos en los cambios de pendiente de las gráficas para cada uno de los casos, como consecuencia de la disminución de estos reactivos.

Al revisar la tabla 2, se observa que el % de Mg extraído es de cero, aún en el caso de las pastas de cemento con MgCl_2 . Lo cual nos indica que posiblemente se forma durante el fraguado un precipitado estable como es el caso del hidróxido de magnesio; esto es provocado por el desplazamiento que sufre el calcio del Ca(OH)_2 generado por la hidratación de los silicatos en el cemento, por el magnesio:



Table 7

Municipalities (municipalities)		Municipalities (municipalities)		
		Ca	Fe	Mn
Petrol	= 0.5	47.814	0.9807	0.7102
"	= 1.0	48.179	0.9841	0.7149
"	= 3.0	48.914	0.9881	0.7229
"	= 10.0	49.000	0.9900	0.7490
"	= 20.0	49.812	0.9997	0.7633
NaCl	= 0.5	44.733	0.9992	0.9770
"	= 1.0	45.257	0.9995	0.9870
"	= 3.0	45.572	0.9999	0.9980
"	= 10.0	45.689	0.9999	0.9990
"	= 20.0	46.330	0.9999	0.9990
CaCl	= 0.5	48.478	0.9933	0.4868
"	= 1.0	48.815	0.9935	0.4858
"	= 3.0	49.697	0.9939	0.5792
"	= 10.0	49.357	0.9947	0.5999
"	= 20.0	49.171	0.9970	0.5445
H₂O₂	= 0.5	49.689	1.0000	0.5971
"	= 1.0	49.870	1.0000	0.5974
"	= 3.0	49.904	1.0000	0.7454
"	= 10.0	49.447	1.0000	0.5894
"	= 20.0	49.614	1.0000	0.5901

Es posiblemente, la formación de un bicloruro de magnesio que pudiese ser estable en estas condiciones; así, como la probable reacción con alguna fase del cemento.

Catión retenido.

El porcentaje de catión retenido se calcula en base a la expresión:

$$\% \text{ Catión retenido} = \frac{\% \text{ catión total} - \% \text{ catión libre}}{\% \text{ Catión total}} \times 100\%$$

para los cationes Mg , Ca , Na de cada una de las muestras analizadas. La tabla 4, gráficas 9 y 10 muestran el % de sodio y calcio retenido con respecto al tiempo de reacción.

En el caso del Na , se retiene parte del catión que proviene del cemento comercial para las muestras patrón, con $MgCl_2$, $CaCl_2$, la variación que sigue con respecto al tiempo de reacción no es uniforme. Sin embargo; es posible apreciar que cuando se añade $CaCl_2$ al cemento en comparación con $MgCl_2$, el % de sodio retenido es menor. Por lo que respecta al patrón, al inicio de la reacción (0.5-1.0 día) retiene sodio del orden de 40 % y disminuye conforme transcurre el tiempo de reacción, hasta retener un 34 %. En relación con las muestras de cemento secadas con $NaCl$ implica un incremento en la concentración total de sodio dentro de las mismas, así; debido a que la cantidad total de sodio es mayor con respecto a las otras tres secadas, resulta (como muestra la gráfica) menor el % de Na retenido, ya que el cálculo se realiza considerando el total de sodio por muestra. Por lo que se refiere al comportamiento (forma) de la curva con respecto al tiempo de reacción, son similares las

Table 4

Mean transition weight, (mean), % calcium carbonate, total dry weight

		<u>Ca</u>	<u>Ca</u>	<u>Ca</u>
Patron	- 0.5	97.17	100	97.17
"	- 1.0	96.91	100	96.91
"	- 3.0	96.77	99	96.97
"	- 10.0	98.45	100	98.45
"	- 28.0	97.50	100	97.50
NaCl	- 0.5	96.55	100	96.55
"	- 1.0	96.50	100	96.50
"	- 3.0	96.77	100	96.77
"	- 10.0	93.20	100	93.20
"	- 28.0	92.27	100	92.27
CaCl	- 0.5	96.84	100	96.84
"	- 1.0	96.57	100	96.57
"	- 3.0	92.54	100	92.54
"	- 10.0	92.44	100	92.44
"	- 28.0	92.16	100	92.16
HgCl	- 0.5	96.55	100	96.55
"	- 1.0	96.66	100	96.66
"	- 3.0	92.55	100	92.55
"	- 10.0	92.76	100	92.76
"	- 28.0	92.76	100	92.76

correspondientes a las muestras conteniendo CaCl_2 y NaCl .

En la tabla 4, gráfica 10 se registró el % de Ca retenido de las pastas de cemento analizadas en razón del tiempo transcurrido de reacción. De modo general se observa que el % de Ca retenido disminuye al avanzar la reacción de hidratación hasta alcanzar un límite en el cual la proporción de calcio retenido es casi constante (92-94 %), esto es debido quizá, a que al inicio reaccionan los aluminatos y, poco a poco se hidratan los silicatos provocando con esto la liberación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual a pesar de ser un precipitado estable, es posible extraer el equivalente a su solubilidad. Para el caso en que se añadieron sales, el % de Ca retenido es aparentemente menor. La diferencia entre el % de calcio retenido entre el patrón y las medias con sal, es probablemente la formación de la sal de Friedel (debido a las posibles reacciones de intercambio iónico sucedidas).

En relación al % de Mg retenido, este se retuvo totalmente. Debido tal vez, a la estabilidad de los compuestos formados.

Cloruro libre y retenido (tabla 5 - gráficas 7 y 8).

Para el patrón utilizado se determinó 0 % de Cl total, así como de Cl libre.

Para las muestras a las cuales se les añadió cloruro, de modo general se puede advertir que la variación de % de Cl libre en razón del tiempo no lleva una secuencia regular, sino que hay altibajos. Es apreciable, sin embargo; que el % de Cl libre en la mayoría de los casos cuando se añade la sal al cemento sigue la secuencia:

Table 5

<u>Fluoranthene concentrations</u>	<u>5. DIMENSIONAL PAIRS OF SIGMA</u>		
	<u>total</u>	<u>free</u>	<u>colloidal</u>
Range = 0.5	0.01	0.00	0.01
" = 1.0	0.00	0.00	0.00
" = 3.0	0.00	0.00	0.00
" = 10.0	0.00	0.00	0.00
" = 20.0	0.00	0.00	0.00
NaCl = 0.5	3.000	2.025	0.705
" = 1.0	3.500	2.430	0.770
" = 3.0	3.780	2.182	0.598
" = 10.0	3.170	2.051	0.517
" = 20.0	2.770	2.177	0.591
CaCl = 0.5	3.330	2.100	1.150
" = 1.0	3.500	2.257	0.240
" = 3.0	3.460	3.132	1.328
" = 10.0	2.870	2.025	1.535
" = 20.0	3.480	3.153	1.327
MgCl = 0.5	2.670	2.146	0.544
" = 1.0	2.400	2.094	0.306
" = 3.0	2.900	2.044	0.936
" = 10.0	2.650	2.092	0.588
" = 20.0	3.420	1.820	1.570



En relación al % de Cl retenido, éste no sigue una secuencia uniforme con respecto al tiempo de reacción; tampoco se comporta de un modo regular dependiendo de la sal presente, sino que hay grandes variaciones. El cloruro retenido es el % que posiblemente reacciona con el C_3A para formar la sal de Friedel (cuya formación depende de la disponibilidad de la fase anhidra y no de la cantidad total de cloruros). La variación notoria de Cl retenido es en parte debido a la cantidad diferente de anión total de cada muestra analizada.

Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

En la gráfica 11 se muestra el espectro de IR de cemento Portland tipo I anhidro. Las bandas que presenta son debidas a las vibraciones moleculares de O-H (proveniente del agua) a 3440, 3400, 1620 cm^{-1} ; Ca-O (proveniente de las fases C_3A , C_2S , C_3S) a 1420, 820 cm^{-1} ; O-H \cdots O (proveniente de $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 1180, 1114, 860, 600 cm^{-1} ; Si-O (originadas por $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_2S) a 920 cm^{-1} .

El espectro de IR del C_3A anhidro se muestra en la gráfica 12, presentando bandas características a 894, 840, 788, 710, 520, 460, 415 cm^{-1} .

En la gráfica 13, se presenta el espectro de IR de la fase C_3A hidratada, cuyas señales principales son: bandas anchas a 3600, 980-870 (pronunciada a 820 cm^{-1}), bandas angostas a 530, 410, 370, 310, 240 cm^{-1} aproximadamente.

Los espectros de IR de las mezclas de cemento Portland tipo I (patrón y mezclas con sal), se pueden observar en las gráficas 14, 15, 16 y 17 en donde no hay una variación significativa en las bandas de los espectros; ya que aparecen las bandas características de la liberación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante la reacción de hidratación (vibración O-H, 3440 cm^{-1}); prueba de la obtención de fases hidratadas (interacción O-H de "asociación" 3440, 1620 cm^{-1}); generación de (stringita) (3440, 3440, 1620, 1150-1110 cm^{-1}); Toposonita (doblete 1470-1420, banda ancha 920-1130 cm^{-1}); banda a 540 cm^{-1} de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ que tiende a desaparecer a medida que transcurre el tiempo de reacción; banda a 400 cm^{-1} interacción Ca-O; y en general se aprecia una banda definida a 310 y otra pequeña a 415 cm^{-1} , posiblemente de interacción Al-OH (29).

La gráfica 18, muestra los espectros de IR del sistema C_2A -sal; fue necesario obtener estos diagramas, ya que durante el análisis de los espectros de las pastas de cemento preparadas no se aprecia alguna variación notable en las señales producidas por la muestra patrón y las muestras de cemento con sal. Se optó por indagar espectroscópicamente si al poner en contacto C_2A y las sales respectivas (relación cloruro/fase=0,2727 y agua/fase= 0,5) estas reaccionaban directamente y si se formaba otro compuesto de que modo lo haría.

Las gráficas muestran independientemente de la sal presente las bandas características de la hidratación de C_2A (vibraciones O-H de asociación 3500-3300, 1625 cm^{-1} ; vibraciones características de carbonatos a 1450, 900 cm^{-1} interacción Ca-O), 1080, 870 cm^{-1} (interacción B-C-O); bandas características de C_2A a 990, 870, 850, 790, 740, 710, 530, 460 cm^{-1} ; banda a 310 cm^{-1} posiblemente interacción Al-O-H.

Si se observa las bandas del espectro de la muestra de C_2A -MeCl y C_2A -RgCl₂ son parecidas. No así para el sistema C_2A -CaCl₂ en donde las bandas de carbonatos y vibraciones O-H son más intensas; además de que presenta un ensanchamiento de banda a 530 cm^{-1} .

Algo relevante de estos espectros son las bandas debidas a carbonatos; pues si se analiza la materia prima utilizada se observa que no partamos en ningún caso de sustancias de tipo carbonato. Por lo tanto, las bandas de carbonato detectadas son muy probablemente debidas a la incorporación del CO₂ ambiental principalmente a la fase C_2A . De lo anterior, se pone de manifiesto la inestabilidad del C_2A frente a fenómenos de carbonatación.

Como se mencionó anteriormente la intensidad de las bandas de carbonato para el sistema $C_3A-CaCl_2$ son más intensas, esto de alguna manera puede estar relacionado con la formación de otros agregados entre el C_3A , $CaCl_2$, CO_2 , H_2O .

PRINCIPALES VALORES DE LAS FERRITAS EN TABQUETAS (CONT.) DE LAS
 PRINCIPALES COMPONENTES DEL CEMENTO.

Tabla 6			Tabla 7			Tabla 8		
TABQUETA 11-593			TABQUETA 22-592			TABQUETA 33-591		
	C_2O			$\beta-C_2O$			$C_2O\beta$	
nl1	dl1	l. 1 ₁	nl1	dl1	l. 1 ₁	nl1	dl1	l. 1 ₁
021	3.020	80	021	2.877	21	020	3.120	45
302	3.439	60	310	3.014	22	120	3.254	14
009	2.764	100	301	2.790	97	200	2.721	28
024	3.739	90	121	2.783	100	090	2.673	38
308	2.842	90	092	2.748	83	141	2.611	160
027	2.210	60	121	2.718	39	150	2.506	17
308	2.176	90	301	2.610	42	161	2.051	25
119	2.172	60	320	2.381	22	200	1.928	35
303	1.973	50	130	2.189	51	090	1.811	45
	1.928	60	411	1.987	29	241	1.758	14
	1.831	50	222	1.982	24	140	1.533	19
	1.819	50						
	1.761	90						
	1.623	80						
	1.527	60						
	1.485	90						
	1.427	60						

PRINCIPALES VALORES DE LOS EFECTADOS DE TARJETAS ASES DE LOS
PRINCIPALES COMPONENTES DEL CEMENTO.

Tabla 9

TARJETA B-C

M3	$\frac{C_{g,0}}{C_{g,0}^0}$	
	$\frac{C_{g,0}}{C_{g,0}^0}$	$i_{g,0}$
023	4.238	10
321	4.080	14
521	2.785	14
440	2.700	100
620	2.415	8
421	2.384	6
444	2.204	12
008	1.908	28
844	1.558	25
880	1.344	10

Tabla 10

TARJETA 14-21*

M3	$\frac{C_{g,0}^{(1)}}{C_{g,0}^{(1)0}}$	
	$\frac{C_{g,0}^{(1)}}{C_{g,0}^{(1)0}}$	$i_{g,0}$
011	5.12	80
300	4.44	40
321	3.35	55
400	3.14	45
420	2.81	80
431	2.42	30
521	3.29	100
611	2.04	95
640	1.74	40
721	1.71	30
642	1.48	50

Tabla 11

TARJETA 4-700

M3	$\frac{C_{g,0}^{(2)}}{C_{g,0}^{(2)0}}$	
	$\frac{C_{g,0}^{(2)}}{C_{g,0}^{(2)0}}$	$i_{g,0}$
008	4.90	74
100	3.112	23
101	2.226	100
102	1.923	42
110	1.794	34
111	1.687	21
201	1.484	12
103	1.449	13
104	1.143	11
212	1.058	12

Análisis por Difracción de Rayos X.

En la gráfica 20, se muestra el difractograma de cemento Portland tipo I, anhidro. En él se aprecian los picos debidos a las reflexiones hkl , de las diferentes fases como son: C_3A 7.18, 3.85, 3.77, 3.64 $d(\text{Å})$; C_2S 3.77, 3.68, 3.44 $d(\text{Å})$; C_3S 3.02, 3.95, 3.77, 3.74, 3.60, 3.51, 3.18 $d(\text{Å})$; C_4F 3.77, 3.74, 3.61, 3.18 $d(\text{Å})$. Destacándose por su intensidad los picos característicos de los silicatos cálcicos. En las tablas 6, 7, 8, 9 se muestran los valores de las reflexiones hkl detectados por DRX, para las diferentes fases del cemento, según reporta la ASTM.

Los difractogramas de las mechas de cemento preparadas (gráficas 21, 22, 23, 24) muestran las señales generadas por el $Ca(OH)_2$ (producido durante la reacción de hidratación de los silicatos del cemento) cuyos picos característicos son: 4.87, 3.10, 3.61, 1.92, 1.79, 1.68, 1.47, 1.44 $d(\text{Å})$; así mismo se observa que principalmente la señal 4.87 $d(\text{Å})$ es la más intensa de todas. Los picos 3.61 y 1.92 $d(\text{Å})$ aumentan de intensidad a medida que avanza el tiempo de reacción. En la tabla 11, se presentan los valores principales de DRX, que reporta la ASTM para el $Ca(OH)_2$.

Las señales características del cemento anhidro van disminuyendo conforme transcurre el tiempo de reacción, como es el caso de los picos debidos a los silicatos dicálcico y tricálcico (los cuales pierden su forma cristalina) debido a que reaccionan con el agua para generar la gel de Tobermorita, que como es de esperarse no es un agregado cristalino. Por tanto, es congruente la

distribución en intensidad de las señales de silicatos.

Comparando los difractogramas de los patrones utilizados con respecto a las sales con sal, se observa, que cuando se añaden cloruros al cemento, aparece una señal pequeña aproximadamente a $7.75 \text{ d}\text{\AA}$ a partir de 12 hrs. de reacción, lo cual es indicativo que se forma un nuevo compuesto o agregado debido a que la materia prima no da picos en esa zona que posiblemente sea la sal de Friedel; ya que al consultar la ficha respectiva de DRX en (27), así lo indica.

Para comprobar que se forma dicha sal $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sal Friedel), se hizo reaccionar C_3A con las diversas sales utilizadas (tabla 1-). Los difractogramas obtenidos son los presentados en las gráficas 25, 26, 27; como patrones de comparación se presentan los difractogramas del C_3A y C_3AH_6 , cuyos valores de reflexiones hkl, intensidad y $\text{d}\text{\AA}$ se presentan en las tablas 9 y 10, gráfica 19.

En todos los difractogramas de los sistemas C_3A -sal se alcanza apreciar los picos característicos de la fase C_3A sin hidratar como son 4.23, 4.07, 3.77, 2.68 señal más intensa, 2.40, 2.37, 2.25, 2.19, 1.90, 1.55, 1.24 $\text{d}\text{\AA}$.

Del mismo modo se detectan señales correspondientes a la fase hidratada C_3AH_6 , 5.05, 3.24 señal más intensa, 3.15, 2.81 (aumenta para el sistema C_3A -NaCl a medida que aumenta la relación agua/fase), 2.45, 2.20, 2.05, 1.81, 1.71 $\text{d}\text{\AA}$.

Otras señales características son las correspondientes a la sal de Friedel 7.75-7.80 (más intensa), 4.27, 3.96, 3.81, 3.56, 2.45, 2.22, 2.26, 2.25, 2.12, 1.99, 1.65, 1.62 $\text{d}\text{\AA}$; las cuales aparecen

en casi todos los difractogramas (gráficas 25, 26, 27) a excepción de la muestra $C_3A-HgCl_2$ relación cloruro/fase = 0.2727.

También aparecen los picos debidos a fase hidratada de C_3A diferente de C_3AH_6 a 1.93, 1.81, 1.54 $d\text{\AA}$.

Solo para los difractogramas correspondientes al sistema $C_3A-CaCl_2$ con una relación cloruro/fase = 0.2727, 0.17635 se presentan señales que con mucha probabilidad corresponden al hidrato $4CaO.Al_2O_3 \cdot nH_2O$ las cuales son 2.4, 7.73, 3.86, 3.61, 3.86, 1.81, 1.43 $d\text{\AA}$.

Cuando se profundiza en el análisis de los difractogramas de $C_3A-CaCl_2$ se detectan señales a 7.68, 3.82, 3.78, 2.86, 2.54, 1.95, 1.37 $d\text{\AA}$, siendo más notorio para la muestra cuya relación cloruro/fase = 0.2727; estos picos pueden corresponder a la presencia de $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$, que es una muestra carbonatada y, de alguna manera nos confirma lo visto mediante el análisis por espectroscopia de IR cuando se detectaron bandas debidas a carbonatos.

Cabe aclarar que todos estos valores de reflexiones hkl por XRF, así como los posibles compuestos formados, fueron consultados en (29).

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

En base a los objetivos y plan de trabajo de la presente tesis se puede llegar a concluir:

- Al estar presente sales de cloruro en una mezcla de cemento (proporción de 3% de Cl^- /peso de cemento), provoca que la hidratación se lleve a cabo con mayor rapidez, por consiguiente acelera el proceso de fraguado de la pasta.

- Cuando se encuentra presente sal de cloruro en una mezcla de cemento provoca expansión de la pasta, posiblemente debido a la formación de la Sal de Friedel.

- Tanto para acelerar el proceso de fraguado como el efecto expansivo de la mezcla de cemento, es importante el catión presente en la sal, así los cationes divalentes (alcalinoterráceos) Mg y Ca tienen un efecto mayor que un catión monovalente (alcalino) Na .

- Durante el análisis de cationes libres y retenidos el comportamiento de los níquel con respecto al tiempo de reacción fue:

Para catión libre	}	1 Na - en general no varía.
		2 Ca - aumenta, pero no de un modo constante, ya que varía dependiendo de la sal empleada.
		3 Mg - nada se extrae.

El Na - es irregular.

El Ca - disminuye rápidamente hasta 70% de pastas

Para pastas retenidas, de reacción dependiendo de la sal añadida.

posteriormente se estabiliza el % retenido.

El Mg - se retiene igualmente.

El % de especie extraída o retenida está en función de la sal añadida, ya que los cationes presentes tienen influencia en posibles reacciones de intercambio iónico debido a la estabilidad de los compuestos formados, además de que influye la porosidad de la pasta.

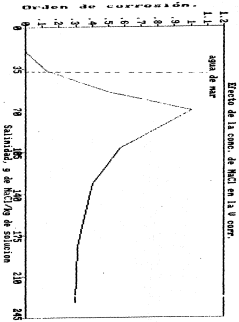
El Mg es el catión más estable dentro de la pasta de cemento, posiblemente debido a la formación de $Mg(OH)_2$ o algún otro compuesto muy estable en las condiciones existentes.

-El comportamiento seguido por los cloruros libres y retenidos con respecto al tiempo de reacción no es uniforme pero de modo general se aprecia que el % de Cl libre de las pastas de cemento varía con respecto a la sal añadida, siendo el % extraído de la siguiente forma: $NaCl > CaCl_2 > MgCl_2$

El % de Cl retenido posiblemente se debe a que el cloruro reacciona con la fase C_3S para formar la Sal de Friedel.

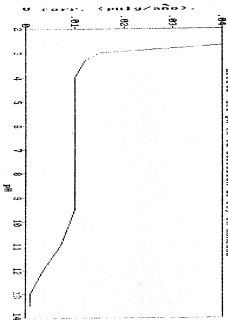
- Se identificó la presencia de la Sal de Friedel dentro de la pasta de cemento cuando se agregan sales en forma de cloruros. Esta formación se comprobó haciendo uso de la información reportada para esta fase acerca de las reflexiones hkl de DFP_{10} a $m\bar{c}m_2$.

G R A F I C A S .

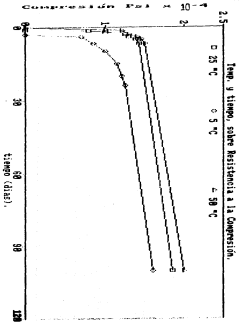


Ordinary Journal No. 100

Efecto del pH en la corrosión de Fe, en humedad

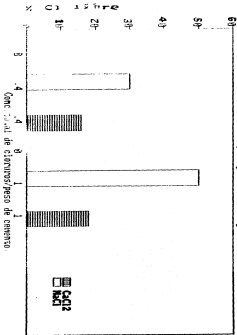


Condición: Humedad 90% (C.O.)

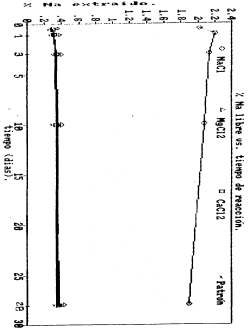


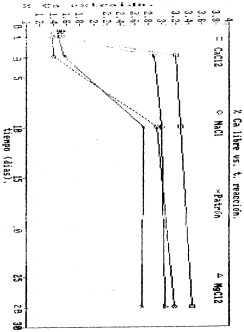
Universidad Nacional de Cuyo

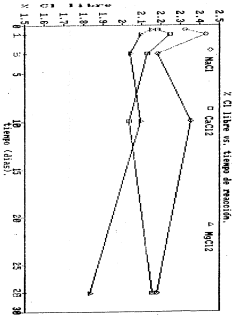
Cloruro libre, respecto a conc. y sal.



Estadística (Anexo 2a) (33)







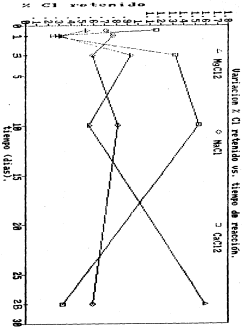
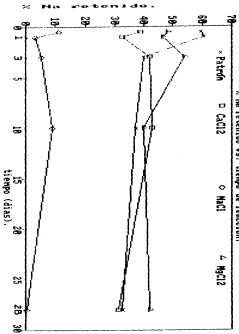


Fig. 1. Na retenido vs. tiempo de reacción.



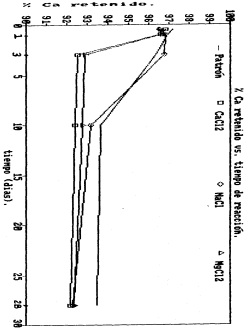
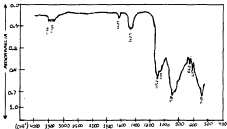
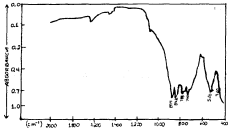


Gráfico 11



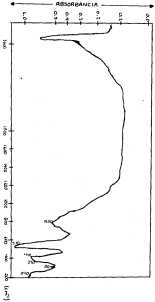
Espectro de IR, Cimento Portland tipo 2 anidrido.

Gráfico 12

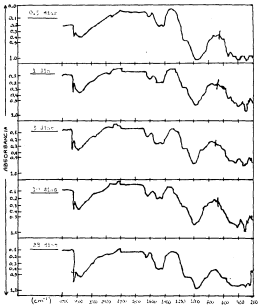


Espectro de IR, Aluminato tricitrático anidrido (C₃A).

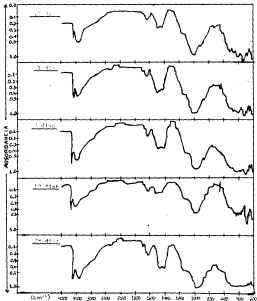
Figura 19



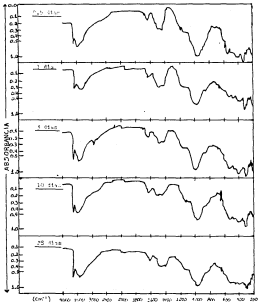
Espectro de IR para C_7H_8 saturado; refl. esp. / cm^{-1} = 0.1



bağlantısı ve $\text{C}=\text{O}$ bağıntısı ile ilişkili $\text{C}-\text{O}$ bağıntısının ν_{max} 1700 cm^{-1} civarında olduğu görülmektedir.



Espectros de IR, Tintas de Cemento Portland tipo I-50C1. Diferentes tiempos de curado.



Espectro de IR, Pontas de Ponta Portland tipo I-MgCl₂, diversos tempos de envelhecimento.

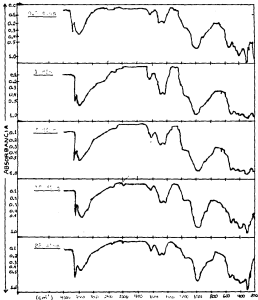
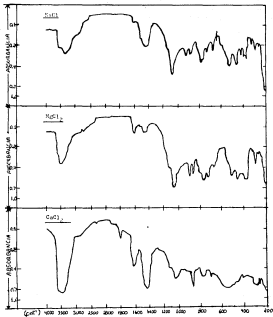
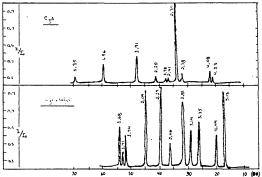


Fig. 1. Infrared spectra of the GeCl₄ and T-GeCl₄ system. The concentration of T-GeCl₄ is 0.1, 2, 5, 10, and 20 g/g.



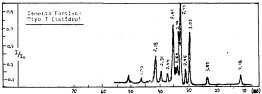
Espectros de IR: Flocos $\text{Ca}_2\text{-Ca}$. Polarização obliqua/razão = 0,2727.

Gráfico 18



Diferença dos 2 casos 1: Para C₂A utilizado o seu clorato (C₂A·6H₂O).

Gráfico 19



Mais de diferença de caso 2: Genteo Parcial tipo 1, do clorato.

ESTA TESIS NO DEBE SER PRESTADA SIN EL ASIENTO DE LA BIBLIOTECA

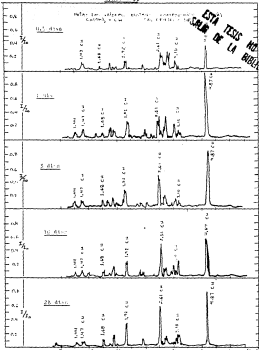


Figura 2. Espectros IR de los polímeros obtenidos en el tiempo de 11.5 días, 1 día, 2 días, 10 días y 28 días. El eje de las abscisas representa el número de onda en cm⁻¹ y el eje de las ordenadas representa la transmitancia en %.

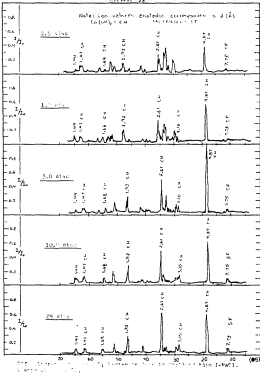
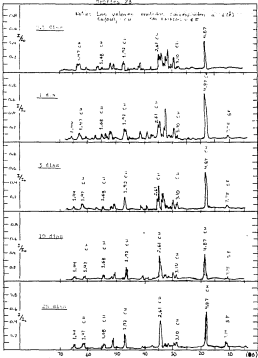


Fig. 1. Nucleon spin density distribution components $\rho_{\pm}(\vec{r})$ for ^{16}O , $\mu = 0$, at different times t after the start of the reaction $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$.



Espectro infravermelho de Figura 23. Tratado de 100°C por 1 hora. (a) 1 dia; (b) 2 dias; (c) 3 dias; (d) 10 dias; (e) 20 dias.

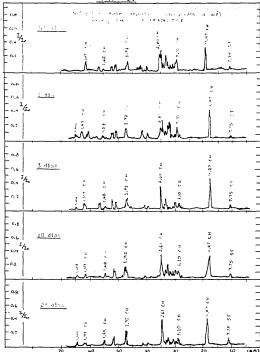
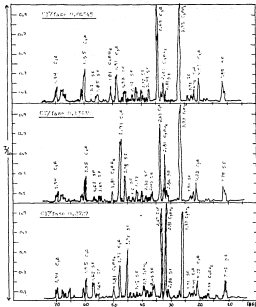
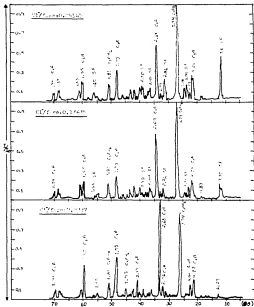


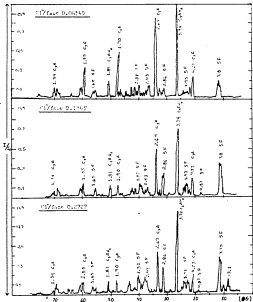
Figure 2. XRD patterns of the samples aged for 1, 3, 10, and 24 days. The intensity of the peaks is normalized to the peak at 24.5° 2θ .



Chromatogramas de la capa F; Evidencia de $C_{10}H_{16}$ y $C_{10}H_{14}$ y otros hidrocarburos.
 Nota: el tiempo (min) en el eje horizontal corresponde a 1 (10).



Fiduciatogramas de Nucleo de Tétrico de $C_{12}H_{22}O_{11}$, sobrelle atómos/íones. Nota: Os valores (δ), nos eixos, anotados correspondem a dH₂O.



Diferenciación de Papeo X; Lintas de $C_{12}H_{22}O_{11}$ / cloruro de sodio. Muestra (S.R.). Los valores señalados corresponden a $d(1)$.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Bernatsson L. and Chandra S. "Damage of concrete sleepers by calcium chloride". Cement and Concrete Research. 12 87-92 (1982) USA.
- 2) Ben-Yair H. "The effect of chloride on concrete in hot and arid regions" Cement and Concrete Research. 4 405-416 (1974) USA.
- 3) Andrade C., Page, C.L. "Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chloride salts: a study of cation specific effect". British Corrosion Journal (1985).
- 4) Hope, R.R., et al. "The determination of the chloride content of concrete" Cement and Concrete Research. 15 863-70 (1985) USA.
- 5) Theising, E.R., et al. "The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes". C. and Concrete Research. 9 683-92 (1979) USA.
- 6) Page, C.L., et al. "Diffusion of chloride ion in hardened cement pastes". C. and C. Research. 11 395-406 (1981) USA.
- 7) Soto, S. and Jellia, R.R. "Diffusion ion through hardened cement pastes" C. and C. Research. 13 751-57 (1983) USA.
- 8) Ridgley, H.G. and Histon, J.R. "The penetration of chlorides into hardened cement pastes". C. and. C. R. 14 546-58 (1984) USA.
- 9) Hoffman, B.M. "Changes in structure and chemistry of cement mortars stressed by a sodium chloride solution". Cement and Concrete Research 10. and. C. R., 14 49-56 (1984) USA.
- 10) Hanson, C.R., et al. "The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts" C. and c. Research. 15 65-73 (1985) USA.
- 11) Tendouasse, M. "The hydration mechanism of C_3A and C_4S in the presence of calcium chloride and calcium sulphate" Supplementary paper II-118 Proc. 5th. Int. Symp. Chem. Cement. (1980) Tokio.
- 12) Miranda, H.R. , Lopez, S.M. "Estudio de la velocidad de corrosión de los refuerzos metálicos en estructuras de concreto" Tesis UNAM F.O. (1988) México.
- 13) Rodríguez, E.R. , Huerta, G.A. "Estudio de la hidratación de las fases β -CSH y CSH, Clinker y Cemento Portland en presencia de lignosulfonato de calcio" Tesis UNAM F.O. (1988) México.
- 14) Rodríguez, L.P. , Morales, D.J. "Estudio del efecto del estearato de calcio en la hidratación del C4AF, Clinker y Cemento Portland tipo I". Tesis UNAM F.O. (1988) México.
- 15) Buzán, H.A. "Influencia del estearato de calcio en C3S, Clinker y Cemento Portland tipo I". Tesis UNAM F.O. (1989) México.

- 16) ACI Committee 222 "Corrosion of metal in concrete" American Concrete Institute (1985) USA.
- 17) Chatterji, S. "Mechanism of the CaCl₂ attack on Portland cement concrete" C. and C. Research. 9 463-68 (1978) USA.
- 18) Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto A.C. IMCCO 184 24 (1986) México.
- 19) Foley, R.T. "Complex ions and corrosion" Journal Electrochemical Society. 122 (11) 1493-1547 (1975).
- 20) Haynes, H. "Permeability of concrete in the sea water". American Concrete Institute 21-28 (1980) USA.
- 21) Tuutti, K. "Nordic Concrete Research", Publication No. 1 (1982) Paper 25.
- 22) Hamillan, H. "Recherches Experimentales sur L' acceleration" C. and C. Research. 1 (2) 211-23 (1971) USA.
- 23) Giler, J., et al "Hardened Portland cement pastes of low porosity. Degree of hydration. Expansion of paste. Total porosity". C. and C. Research. 2 (4) 463-80 (1972) USA.
- 24) Regourd, R., et al. "Microstructure of concrete in aggressive environments" 1st. Int. Conf. on Concrete Canada Ottawa (1978).
- 25) Calleja, J. "Durability". Principal Report VII, 2. 7th. International Congress on the chemistry of cement, Paris 1980.
- 26) Rosenberg, A.M. "Study of the mechanism through which calcium chloride accelerates the set of Portland Cement". ACI Journal, Proceedings. 61 (10) 1261-70 (1964).
- 27) Ghosh, S.H. "Some applications of Infrared Spectroscopy in the fields of cement and concrete". 7th. International Congress in the Chemistry of Cement. Paris (1981).
- 28) Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley and Sons, Inc. USA (1963).
- 29) Inorganic Phases Alphabetical Index (Chemical and Minerals Base). International Centre for Diffraction Data. USA Ed. STAFF (1980).