

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.-RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE POLARIZACIÓN

Para el análisis de las pastas de cemento portland en el microscopio petrográfico se han utilizado las lámina fina realizadas por el “Laboratorio de láminas finas” del Departamento de Geología de la UAB.

Se ha utilizado el microscopio petrográfico del Laboratorio de Microscopia del Departamento de Geología y el microscopio petrográfico del Laboratorio de Materiales de la EPSEB.

Se han observado dos láminas finas de la pasta de cemento portland de dos años de edad. La lámina fina 1 era un corte transversal de la porción que se suministró y la lámina fina 2 es un corte longitudinal

Se han observado otras dos láminas finas de una pasta de cemento portland con 7 días de edad, una es una sección transversal de la probeta nº 1 y otra es una sección transversal de la probeta nº 5.

Por último se han observado otras dos láminas finas de una pasta de cemento portland con 28 días de edad, una es una sección transversal de la probeta nº 1 y otra es una sección transversal de la probeta nº 5.

Cabe destacar que las fotos que se adjuntan en la presente memoria se han realizado mediante la cámara del microscopio petrográfico del Laboratorio de Materiales de la EPSEB. Esta cámara no se pudo configurar adecuadamente y los colores adquieren una tonalidad amarilla, es pues que las fases que se debían observar completamente transparentes adquieren una tonalidad amarilla.

5.1.1 Pasta de cemento portland de 7 días de edad.

No se han hallado diferencias representativas entre la lámina fina de la probeta P5 y la lámina fina de la probeta P1.

Las fases mayoritarias halladas son las siguientes (ordenadas de mayor a menor presencia):

Fase M: Fase de color marrón sin pleocroísmo, se oscurece con LPA pero no presenta extinción. Se considera amorfa.

Poros: Se presentan de color amarillo (consecuencia del mal ajuste de la tonalidad de la cámara con la que se observaba). Es una fase de color amarillo sin pleocroísmo y queda gris oscuro con LPA y este color se conserva en los 360º de giro de la platina por lo que no presenta extinción. Se consideran poros en la pasta.

Calcita (Ca CO_3): La calcita queda bien diferenciada y se puede asegurar su presencia ya que debido a que es incolora se ve de color amarillo (consecuencia del mal ajuste de la tonalidad de la cámara con la que se observaba) con LPNA. Presenta pleocroísmo mediante irisaciones de color pastel y su relieve es bajo-medio. Su color de interferencia es blanco de alto orden. Su hábito es muy variable, pudiendo ser granular, romboédrico, masivo, esferulítico y otros. Su exfoliación es romboédrica perfecta.

Fase MC: Fase de color marrón, con forma definida, con relieve, sin pleocroísmo pero con color de interferencia incoloro y sin extinción (ver imagen 5.1.1.3 y 5.1.1.4).

Opacos: Existen algunos componentes minoritarios completamente negros con LPNA, no presentan pleocroísmo en LPNA y totalmente oscuro en LPA. Se consideran compuestos o minerales que no dejan pasar la luz.

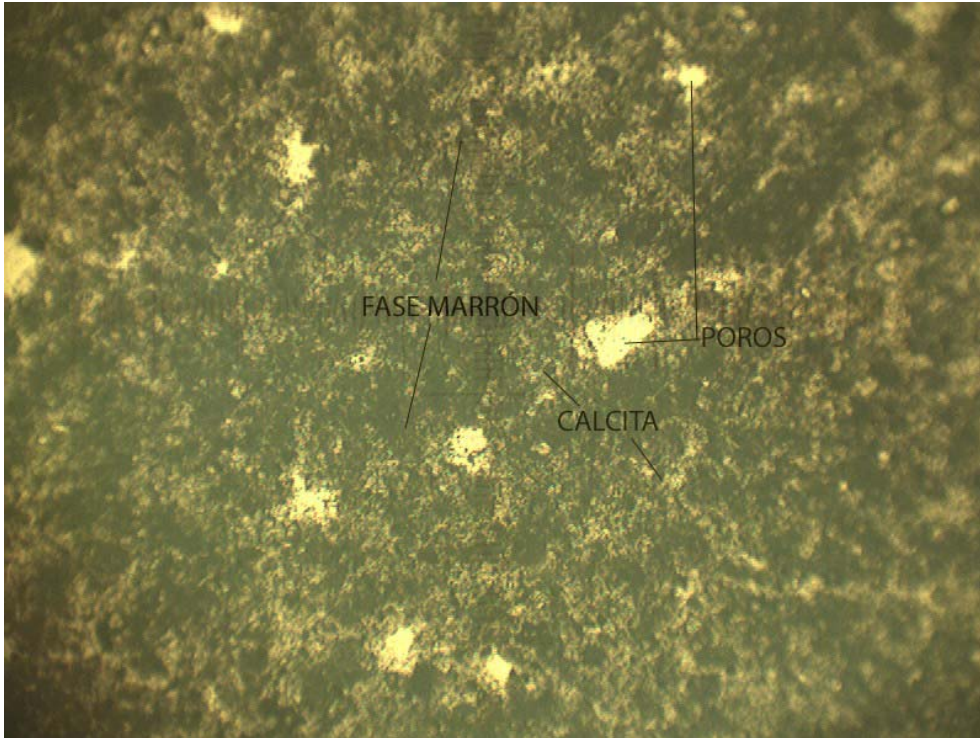


Imagen 5.1.1.1: Micrografía de lámina fina de 7 días de edad de la probeta 1 a 100 X con LPNA. La regla tiene una división de 0,01 mm. Se indican la fase marrón, poro y la calcita

En la imagen 5.1.1.1 se puede observar que algunos compuestos presentan un color “verde pastel” característico del pleocroísmo de la calcita. Tal y como se ha comentado al inicio del apartado, todos los compuestos transparentes fotografiados se observan con una tonalidad amarilla debida a la mala configuración de la cámara, sin embargo en la observación directa a través del microscopio se apreciaba el color transparente.

Al girar la platina en LPNA se distinguían los poros de la calcita por el pleocroísmo que esta presenta y además tal y como se observa en la imagen 5.1.1.2, con LPA la calcita presenta un color transparente y los poros presentan un color gris oscuro.

La fase marrón se observa tanto en la imagen 5.1.1.1 como en la imagen 5.1.1.2. la diferencia de esta fase entre la observación mediante LPNA y la observación mediante LPA es que en esta última la fase presenta un color más oscuro.



Imagen 5.1.1.2: Micrografía igual a la anterior pero con LPA.

En la imagen 5.1.1.3 se observan dos nódulos, uno de color oscuro y otro de color marrón claro en LPNA. El nódulo de color oscuro presenta relieve y debido a que no cambia su color en LPA se considera un compuesto opaco. El nódulo de color marrón claro presenta relieve, sin pleocroismo, de color claro (casi transparente) en LPA y presenta extinción en un ángulo determinado por lo que se considera un compuesto cristalino.

De la observación de las láminas finas de pasta de cemento portland de 7 días de edad podemos ver que existe una fase mayoritaria amorfa de color marrón, poros, fases cristalinas de calcita, opacos y alguna fase cristalina de color marrón.

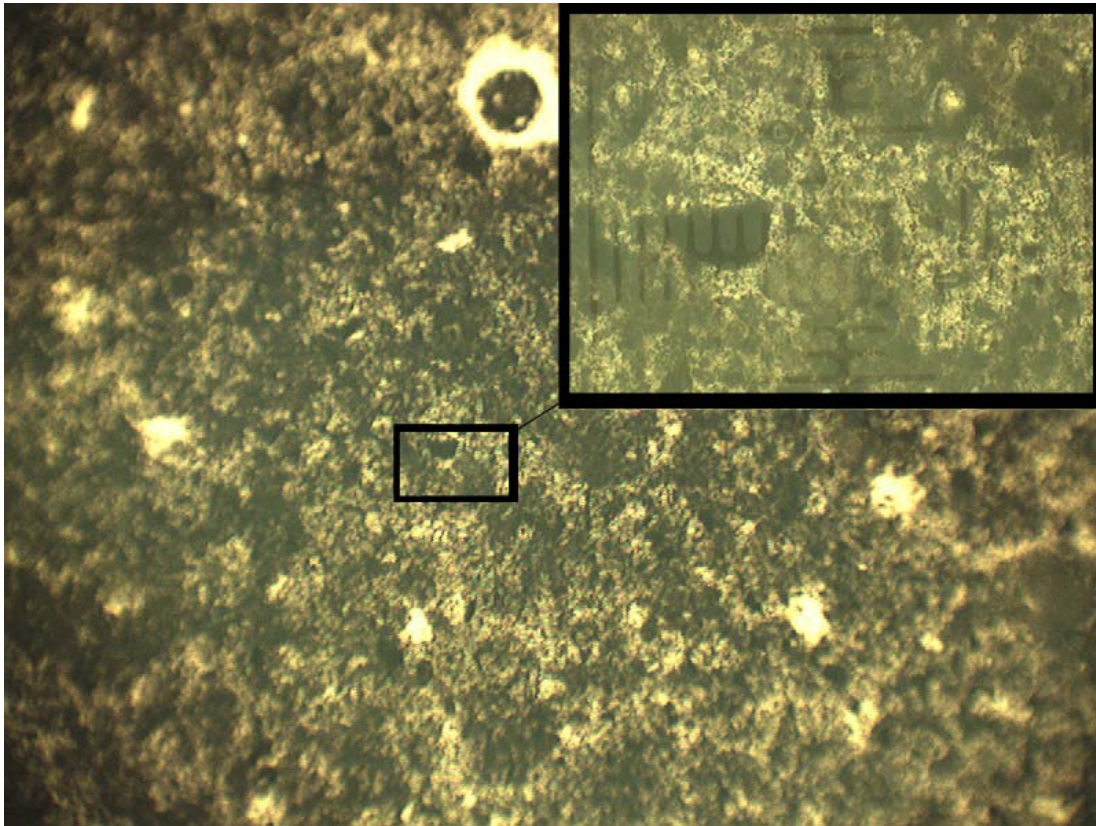


Imagen 5.1.1.3. Micrografía de lámina fina de 7 días de edad de la probeta 1 a 100 X con LPNA (400x la imagen superior derecha). La regleta tiene una división de 0,01 mm. Se indican la fase marrón cristalina al lado de una fase opaca.

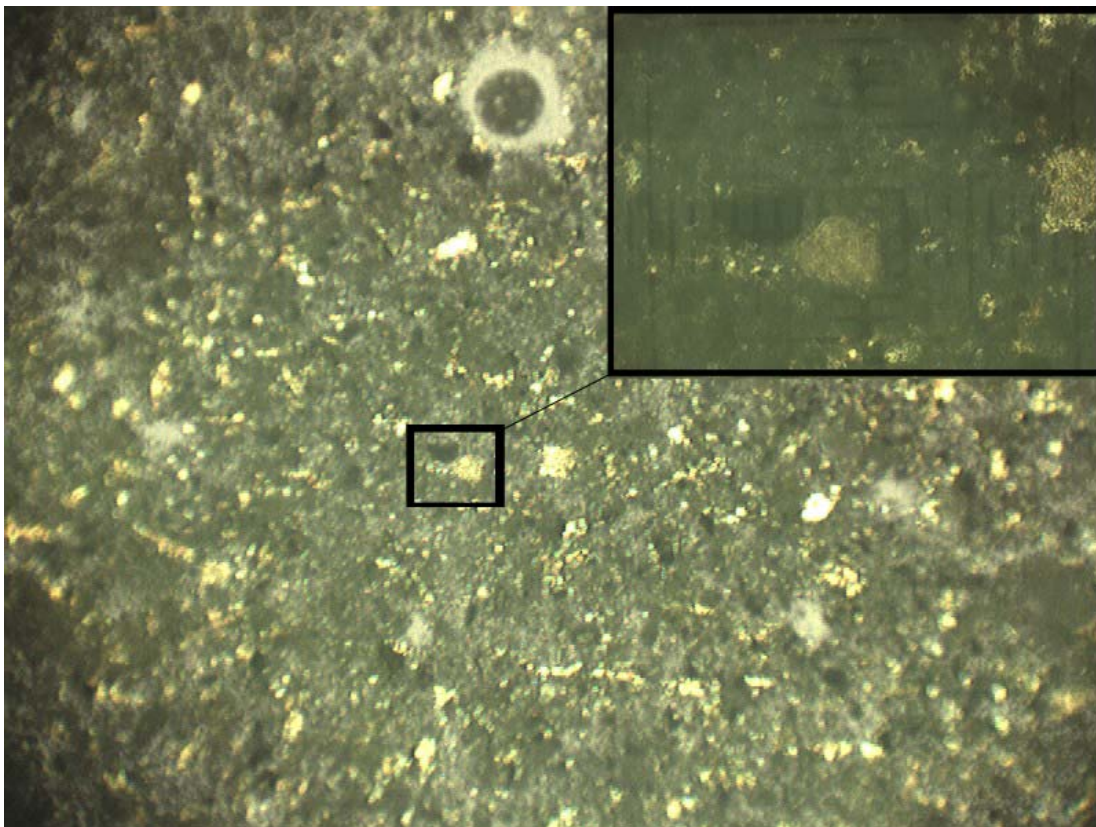


Imagen 5.1.1.4: Micrografía igual a la anterior pero con LPA. Se aprecia que la fase marrón presenta color de interferencia marrón claro.

5.1.2.- Pasta de cemento portland de 28 días de edad.

No se han hallado diferencias representativas entre la lámina fina de la probeta P5 y la lámina fina de la probeta P1.

Las fases mayoritarias halladas son las siguientes (ordenadas de mayor a menor presencia):

Fase M: Fase de color marrón sin pleocroísmo, se oscurece con LPA y no presenta extinción. Se considera amorfa.

Calcita (Ca CO_3): La calcita queda bien diferenciada y se puede asegurar su presencia ya que debido a que es incolora se ve de color amarillo (consecuencia del mal ajuste de la tonalidad de la cámara con la que se observaba) con LPNA. Presenta pleocroísmo mediante irisaciones de color pastel y su relieve es bajo-medio. Su color de interferencia es blanco de alto orden. Su hábito es muy variable, pudiendo ser granular, romboédrico, masivo, esferulítico y otros. Su exfoliación es romboédrica perfecta.

Opacos: Existen algunos componentes minoritarios completamente negros con LPNA, por lo que pensamos que deben ser opacos. No presentan pleocroísmo en LPNA y totalmente oscuro en LPA.

Poros: Se presentan de color amarillo (consecuencia del mal ajuste de la tonalidad de la cámara con la que se observaba). Es una fase de color amarillo sin pleocroísmo y queda gris oscuro con LPA y este color se conserva en los 360° de giro de la platina por lo que no presenta extinción. Se consideran poros en la pasta.

De la observación de las láminas finas de pasta de cemento portland de 28 días de edad podemos ver que existe una fase mayoritaria amorfa de color marrón, fases cristalinas de calcita además de otros compuestos opacos.

El número de poros es inferior a la muestra de 7 días y no se ha encontrado la fase marrón cristalina (Fase MC). Para llegar a determinar que dicha fase no existe sería conveniente analizar aún más detalladamente las muestras y analizar otras muestras con 28 días de edad.

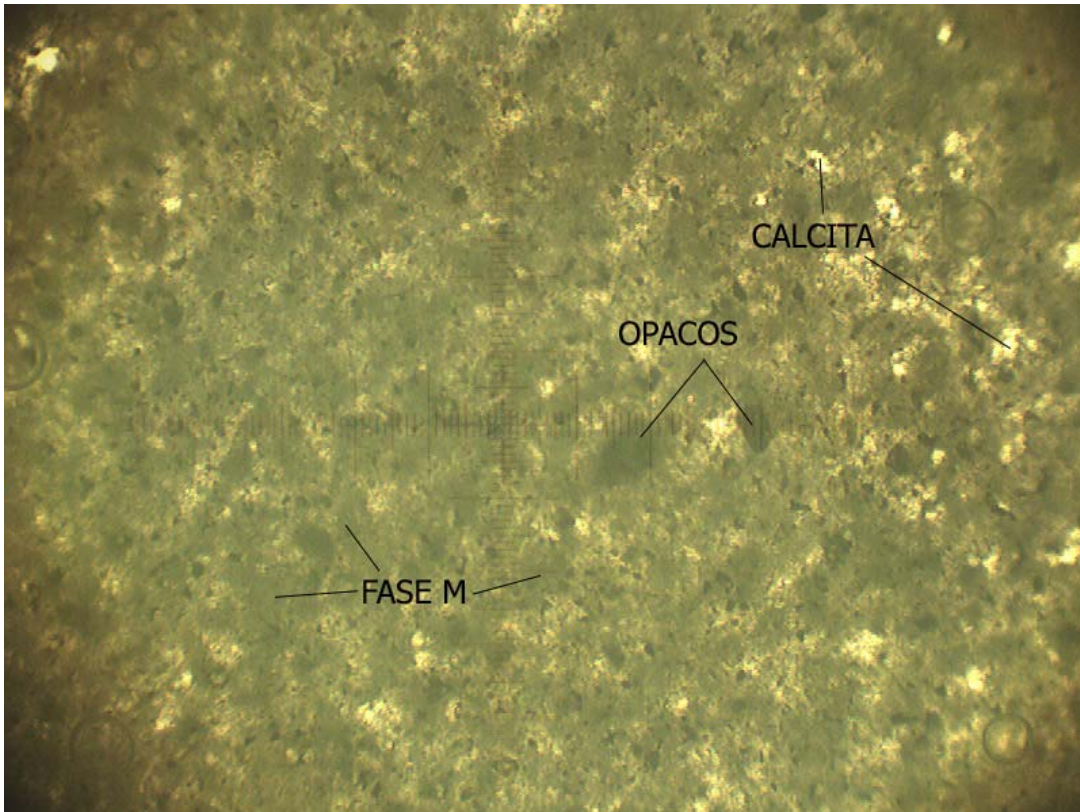


Imagen 5.1.2.1: Micrografía de lámina fina de 28 días de edad de la probeta 1 a 100 X en LPNA. La regla tiene una división de 0,01mm. Se indican la fase marrón, la calcita y los opacos.

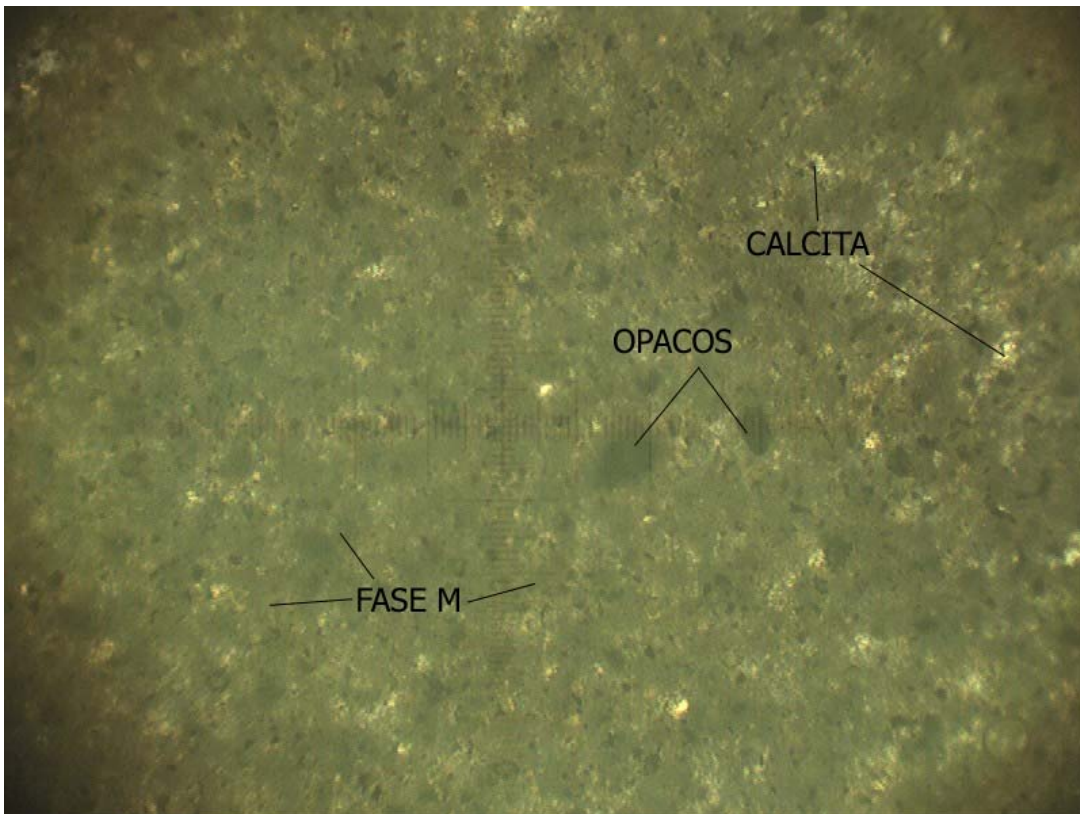


Imagen 5.1.2.2: Micrografía idéntica a la imagen 5.1.2.1. pero con LPA.

5.1.3.- Pasta de cemento portland de 2 años de edad.

Las fases mayoritarias halladas son las siguientes (ordenadas de mayor a menor presencia):

Fase M: Fase de color marrón sin pleocroísmo, se oscurece con LPA y no presenta extinción. Se considera amorfa.

Calcita (Ca CO_3): La calcita queda bien diferenciada y se puede asegurar su presencia ya que debido a que es incolora se ve de color amarillo (consecuencia del mal ajuste de la tonalidad de la cámara con la que se observaba) con LPNA. Presenta pleocroísmo mediante irisaciones de color pastel y su relieve es bajo-medio. Su color de interferencia es blanco de alto orden. Su hábito es muy variable, pudiendo ser granular, romboédrico, masivo, esferulítico y otros. Su exfoliación es romboédrica perfecta.

Opacos: Existen algunos componentes minoritarios completamente negros con LPNA, por lo que pensamos que deben ser opacos. No presentan pleocroísmo en LPNA y totalmente oscuro en LPA.

Poros: Se presentan de color amarillo (consecuencia del mal ajuste de la tonalidad de la cámara con la que se observaba). Es una fase de color amarillo sin pleocroísmo y queda gris oscuro con LPA y este color se conserva en los 360° de giro de la platina por lo que no presenta extinción. Se consideran poros en la pasta.

De la observación de las láminas finas de pasta de cemento portland de 2 años de edad podemos ver que existe una fase mayoritaria amorfa de color marrón, fases cristalinas de calcita además de otros compuestos opacos.

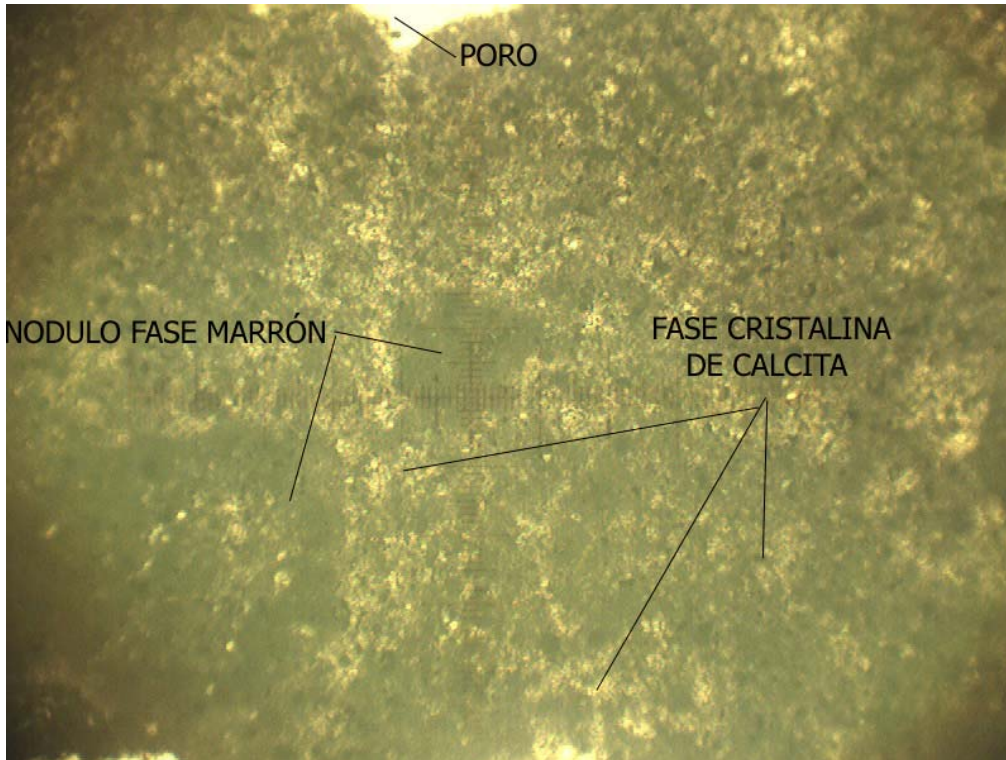


Imagen 5.1.3.1: Micrografía de lámina fina de 2 años de edad a 100 X en LPNA. La regla tiene una división de 0,01 mm. Se indican la fase marrón claro, fases cristalinas de carbonatos y un poro que corresponde con el final de la muestra.

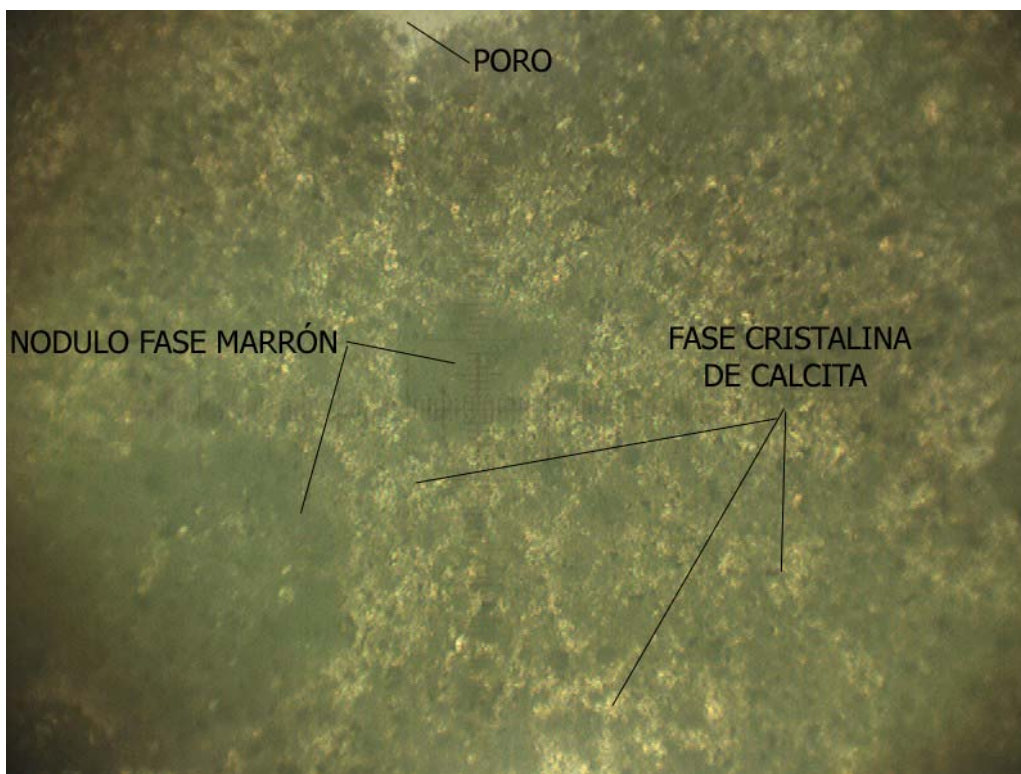


Imagen 5.1.3.2: Micrografía idéntica a la imagen 5.1.3.2 pero con LPA.

Conclusiones.

Según se desprende de la observación se determina que existen compuestos opacos y fases de calcita con estructura cristalina que no presentan demasiada confusión. Del resto de fases, se concluye:

Fase M: Fase de color marrón sin pleocroísmo, se oscurece con LPA y no presenta extinción. Se considera amorfa. Se ha encontrado en todas las muestras analizadas, con la diferencia que en la muestra de 28 días era más abundante que la muestra de 7 días y en la muestra de 2 años, era más abundante aún. En las muestras de 28 días y de dos años se encuentran formando nódulos, de mayor tamaño en la última. Esta fase amorfa podría ser debida a la formación de silicatos cálcicos hidratados no cristalinos. El aumento de fase amorfa con el tiempo se debería a una mayor hidratación de los silicatos cálcicos presentes en el clinker del cemento portland.

Calcita (Ca CO_3): La calcita se ha encontrado en todas las muestras pero con mayor abundancia en la muestra de dos años.

Fase MC: Esta fase cristalina sólo se ha encontrado en la muestra de 7 días.

Debido al grano muy fino de todas las muestras observadas y al límite de resolución del microscopio por los objetivos utilizados, pueden existir otras fases no identificadas.

En la tabla siguiente se resumen las fases identificadas.

DISTRIBUCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS FASES ENCONTRADAS CON EL MICROSCOPIO PETROGRÁFICO

	FASE M	FASE MC	CALCITA	OPACOS	POROS
Color LPNA	Marrón	Marrón	Incoloro	Negro	Incoloro
Pleocroísmo	No	No	Si	No	No
Relieve	No	Si	Si	Si	No
Color LPA	Marrón Oscuro	Marrón muy claro	Intenso	Negro	Gris
Extinción	No	Si	Si	No	
7 días	Poca	Si	Si	Si	Si
28 días	Si	No	Si	Si	Pocos
2 años	Mucha	No	Si	Si	No
Consideración	Amorfo	Cristalino	Cristalino	Opaco	Poroso

Tabla 5.1 Resumen de las fases encontradas mediante microscopía petrográfica.

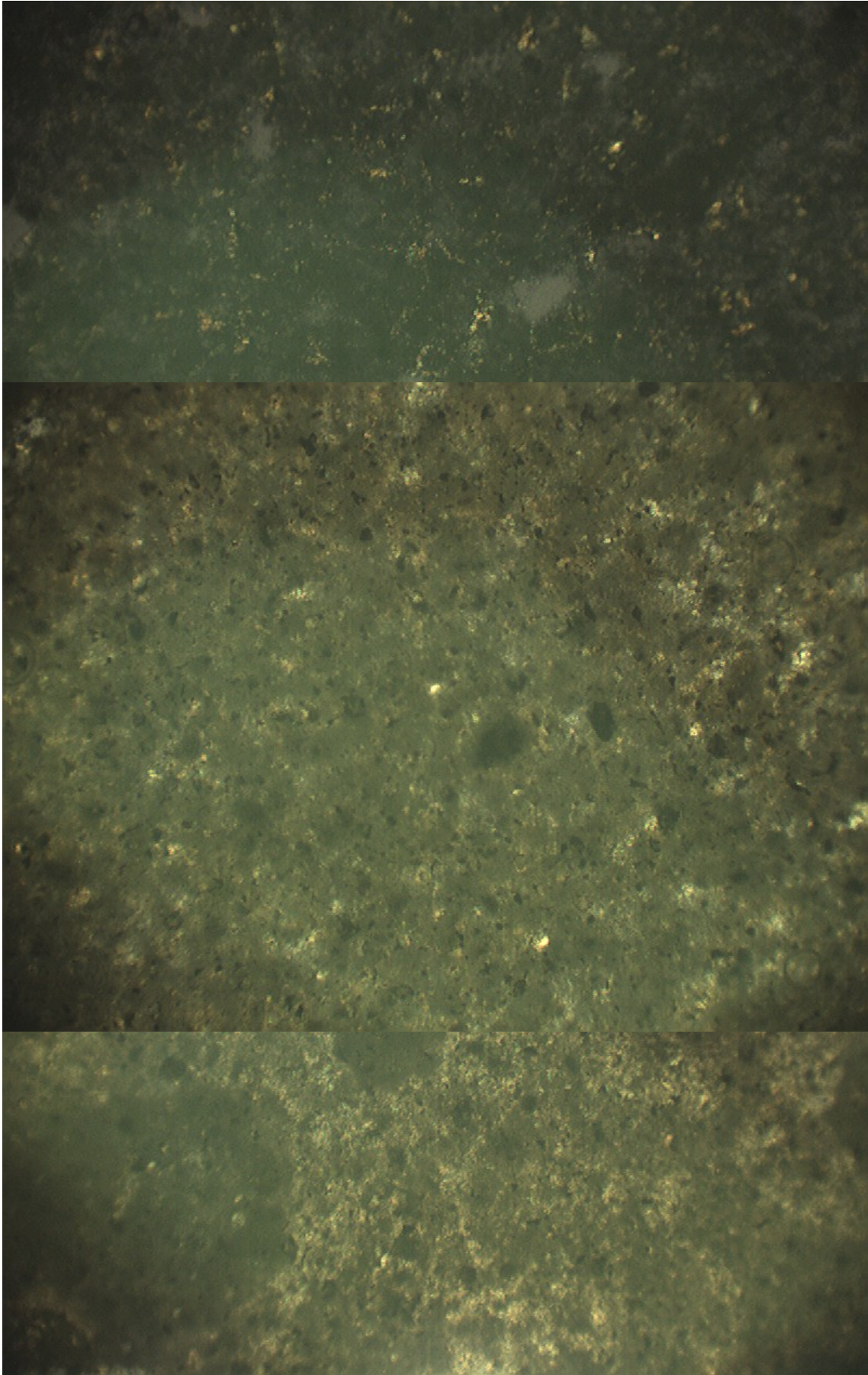


Imagen 1.5.3.4.- Comparativa de las micrografías a 100 x en LPA de 7 días (superior), 28 días (centro) y dos años (inferior).

5.2.-RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El proceso de elección de los compuestos en base a la identificación de los diferentes picos del difractograma experimental se ha realizado de la forma que se describe a continuación.

En una primera fase, el programa informático X'Pert Plus proporciona una serie de compuestos que coinciden con los picos tanto en ángulo 2θ como en intensidad. El listado de los posibles compuestos lo ordena por "score". El "score" es un índice que relaciona los picos del difractograma experimental con la ficha del material propuesto. A más alto "score" más probabilidad de que el compuesto se encuentre como componente en la muestra analizada.

En cualquiera de los tres estudios realizados, el X'Pert propone como compuestos más probables la Portlandita, la Calcita y la Ettringita (este último no se ha encontrado en la muestra de 2 años de edad). Es comúnmente conocido que estos compuestos forman parte del cemento portland endurecido, por lo que la comprobación de la coincidencia entre los picos del difractograma experimental y los picos de los diferentes compuestos se basa en una comprobación gráfica de la situación del pico (2θ) y la intensidad.

La problemática viene cuando queda un gran número de picos sin identificar. En este caso, el primer paso es evaluar los compuestos proporcionados por "score" y comprobar gráficamente la coincidencia de los picos tanto en ángulo 2θ como en intensidad. Si se determina que existe una concordancia entre las fichas de los compuestos y el resultado experimental se realiza un análisis numérico.

El análisis numérico se basa en el análisis del listado de los picos del difractograma experimental, en el que se muestran el ángulo 2θ donde se sitúa en pico, la intensidad, la distancia interplanar y el porcentaje de la intensidad relativa y comparar éste con los mismos datos de las fichas del compuesto candidato. El procedimiento seguido es el que se describe a continuación:

1. Se localiza el ángulo 2θ donde el compuesto candidato da una intensidad del 100%
2. Se busca la distancia interplanar del ángulo 2θ del compuesto candidato a la intensidad determinada.
3. Se busca la coincidencia del ángulo 2θ en la ficha en el difractograma experimental.
4. Se determina la coincidencia de la distancia interplanar en el difractograma experimental.
5. Si concuerda el pico, la distancia interplanar y se asemeja a intensidad, se realiza el paso siguiente.
6. Se busca el ángulo 2θ donde el compuesto da la intensidad inmediatamente inferior al 100% y se repite el proceso.
7. Se considera que el compuesto candidato se considera que existe en la muestra si hay un número de picos (hasta un 10 % de intensidad relativa) que coinciden con el difractograma experimental.

Este proceso ha permitido descartar el Cuarzo, la Bementita, Chrysolita, Hydrotalcita, Brushita, Lizardita, Gismondina entre otros.

Debido a la complejidad de las fichas con las que se ha trabajado, el proceso de decisión de la existencia o inexistencia de un compuesto determinado no ha sido trivial ya que en muchos casos existían solapes de picos, colas de pico, etc. En estos casos, la determinación del

compuesto se realizaba por la existencia en el diagrama experimental de algún pico que sólo pudiese explicar ese compuesto.

Se ha intentado utilizar fichas calculadas (01 como primeros números) o fichas de la base de datos clásica con un marca Star, Indexed o Calculated con el fin de garantizar que la base utilizada es fiable.

5.2.1.- Pasta de cemento portland de 7 días de edad.

En las condiciones experimentales detalladas en el apartado 4.3, se procedió a tomar difractogramas de la muestra de la pasta de cemento portland de 7 días de edad, cuyos resultados pasamos a detallar a continuación.

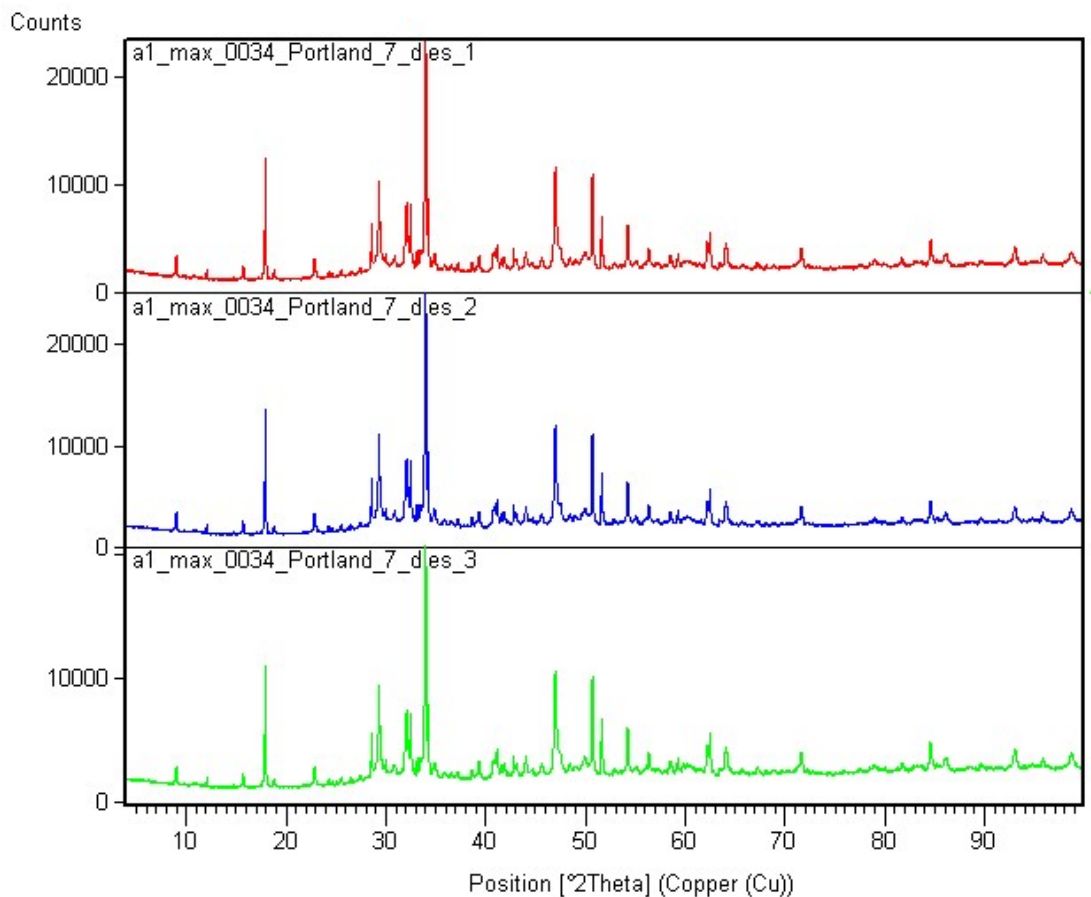


Figura 5.2.1.1: Difractograma de tres muestras diferentes de pasta de cemento portland de 7 días de edad.

Como se aprecia en la figura 5.2.1.1, los difractogramas de las tres muestras de pasta de cemento portland de 7 días de edad son idénticos. En la superposición de los tres difractogramas tampoco se aprecian diferencias ni en los ángulos de difracción ni en la intensidad de cada uno de los picos (figura 5.2.1.2).

La primera conclusión es que la muestra analizada es homogénea. Por otro lado se verifica la alta reproducibilidad de la técnica y condiciones utilizadas. También se observan ondulaciones en los tres diagramas, probablemente debidas a la presencia de una o varias fases amorfas.

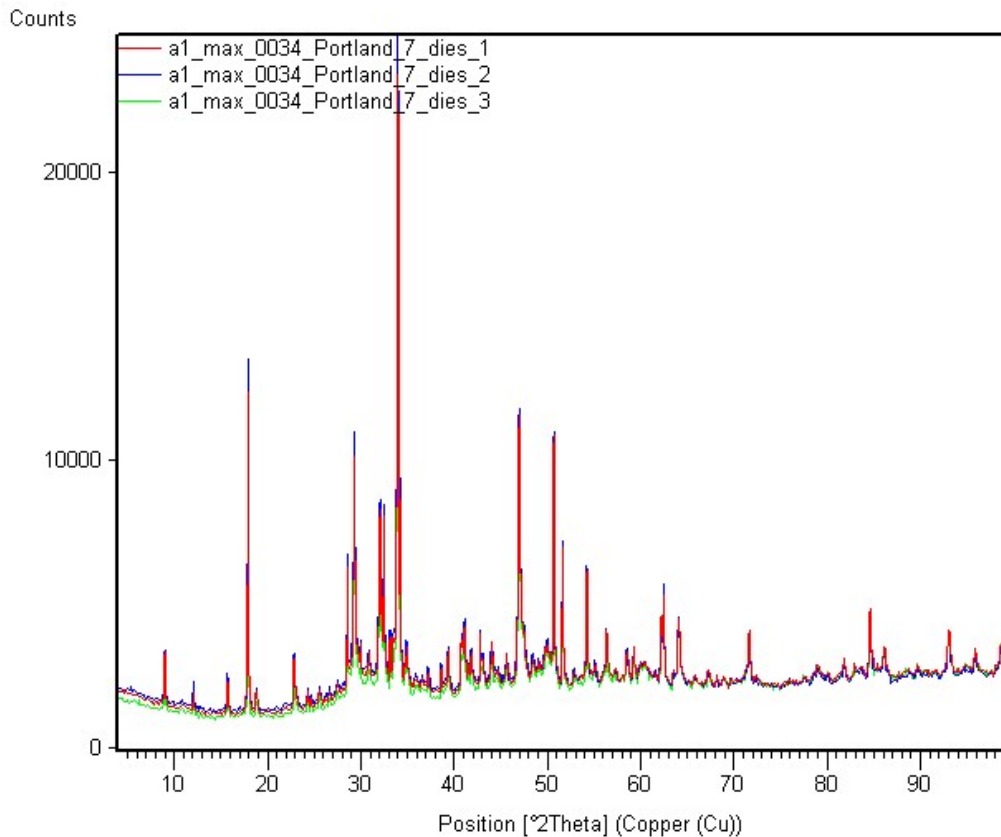


Figura 5.2.1.2. Difractograma de tres muestras diferentes de pasta de cemento portland de 7 días de edad superpuestas.

Los primeros compuestos que propone el X'pert son la Portlandita, la Ettringita y la Calcita. Después de analizar cada uno de ellos, se puede afirmar que se encuentran en la pasta de cemento portland de 7 días de edad.

Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$): Es un mineral con estructura cristalina hexagonal, con grupo espacial P-3m1 y parámetro de celda unidad a: 3,5930 Å, b:3,5930 Å, c: 4,9090 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta:90° y Gamma:120° y volumen de celda 54,88 Å³

Ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$): Es un mineral con estructura cristalina hexagonal, del grupo espacial P31c y parámetro de celda unidad a: 11,26 Å, b: 11,260 Å, c: 21,48 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta: 90° y Gamma: 120° y volumen de celda 2358,53 Å³.

Calcita (CaCO_3): La calcita es el carbonato cálcico más común, con muchas formas y muchos colores. Su estructura cristalina es romboédrica, pertenece al grupo espacial R-3c y parámetro de celda unidad a: 4,99 Å, b:4,99 Å, c: 17,0020 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta:90° y Gamma:120° y volumen 366.66 Å³

Una vez identificados los compuestos anteriores, se identifican los picos del difractograma sin coincidencia y se buscan los compuestos a los que pueden pertenecer.

El pico con $2\theta=12,1552$ podría corresponder a Brownmillerita, Lizardita, Clinochrysolita y Dioptasa.

De los anteriores, el más probable es la **Brownmillerita**.

Brownmillerita ($\text{Ca}_4 \text{Al}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$ o C_4AF): es un mineral con estructura cristalina ortorrómbica, con grupo espacial Pcmn, parámetros de celda unidad son $a = 5.57\text{Å}$, $b = 14.52\text{Å}$, $c = 5.34\text{Å}$, con ángulos Alpha: 90° , Beta: 90° y Gamma: 90° y volumen del celda unidad 432.06Å^3 .

A la brownmillerita también se la conoce como Celita (16).

El pico con ángulo $2\theta=28,0198$ puede ser Miorgyrita y Larnita.

El más probable es la **Larnita** ($\text{Ca}_2 \text{SO}_4$): La Larnita es un mineral que cristaliza a altas temperaturas. La Larnita es estable entre los 520° y 670°C ; sin embargo, es sólo metaestable a temperaturas bajas donde se convierte en el polimorfo de baja temperatura Calcio-Olivino. Su estructura cristalina Monoclínica, grupo espacial P21/n, parámetros de celda unidad son $a = 5.51\text{Å}$, $b = 6.746 \text{Å}$, $c = 9.32 \text{Å}$, con ángulos Alpha: 90° , Beta: $94,5^\circ$ y Gamma: 90° y volumen 346.08Å^3 .

A la Larnita también se la conoce como Belita (16).

Por último, el X'pert propone como mineral la **Hatrurita** ($\text{Ca}_3 \text{SiO}_5$). Su estructura cristalina Monoclínica, con grupo espacial Cm, parámetros de celda unidad son $a = 12,235\text{Å}$, $b = 7,0730 \text{Å}$, $c = 9.2980 \text{Å}$, con ángulos Alpha: 90° , Beta: $116,31^\circ$ y Gamma: 90° y volumen $721,28 \text{Å}^3$.

A la Hatrurita también se le conoce como Alita.

No se han encontrado coincidencias para los ángulos $2\theta=10,882$ (164,2052 cts) que representa un 0,74 % de la intensidad relativa, $2\theta=21,831$ (175,9073 cts) que representa un 0,79% de la intensidad relativa; $2\theta=85,279$ (546,4668 cts) que representa un 2,46% de la intensidad relativa; $2\theta=91,665$ (189,5225 cts) que representa un 0,85% de la intensidad relativa y el $2\theta=94,980$ (294,8071 cts) que representa un 1,33 % de la intensidad relativa.

Debido a la poca importancia de los picos a los que no se les ha encontrado diferencia, la interpretación del difractograma se da por correcto.

Del análisis del difractograma se determina que existen en la pasta de cemento portland de 7 días de edad la Portlandita, la Calcita, la Ettringita, la Brownmillerita, la Larnita y Hatrurita ordenados por score.

Tanto la Portlandita, como la Calcita como la Ettringita son fases producto de la hidratación del clínker del cemento portland, sin embargo, la Brownmillerita, la Larnita y la Hatrurita son fases primarias que contiene el cemento portland y que no se han hidratado.

A continuación se muestra una tabla donde se indican los compuestos determinados.

Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Chemical Formula	Matched Lines	SemiQuant [%]
00-004-0733	49	Portlandite, syn	-0,035	Ca (O H)2	19	32
01-072-1652	30	Calcite	-0,020	Ca C O3	15	7
01-072-0646	21	Ettringite	0,060	Ca6 (Al (O H)6)2 (S O4)3 (H2 O)25.7	51	6
01-074-1346	17	Brownmillerite	0,007	Fe Al O3 (Ca O)2	39	11
01-077-0388	30	Larnite	-0,011	Ca2 Si O4	68	22
01-086-0402	37	Hatrurite, syn	-0,001	Ca3 Si O5	62	21

Tabla 5.2.1.1: Componentes de la pasta de cemento portland de 7 días de edad.

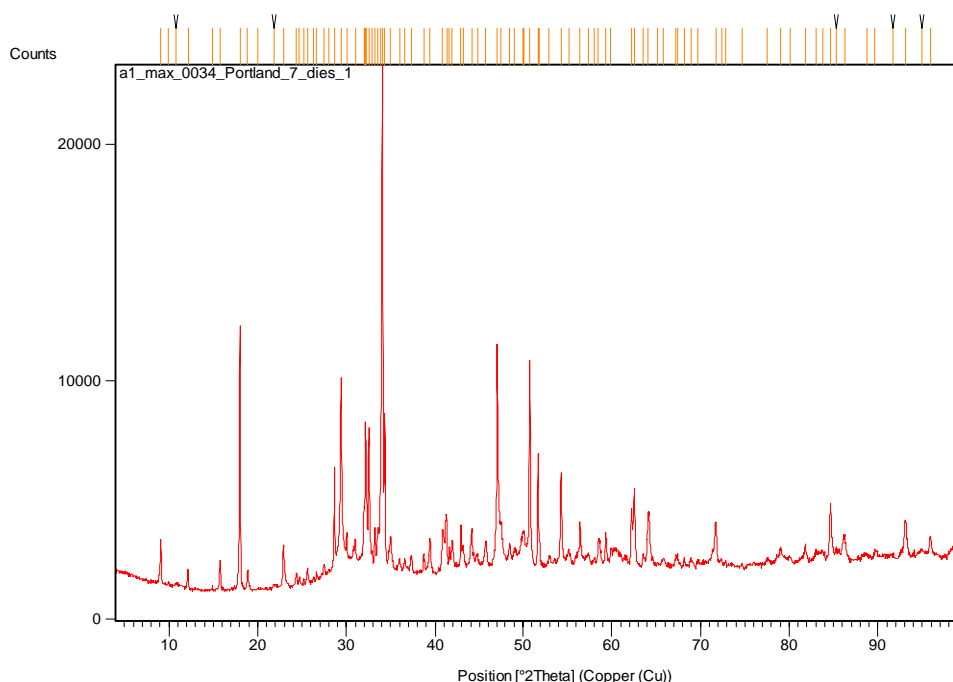


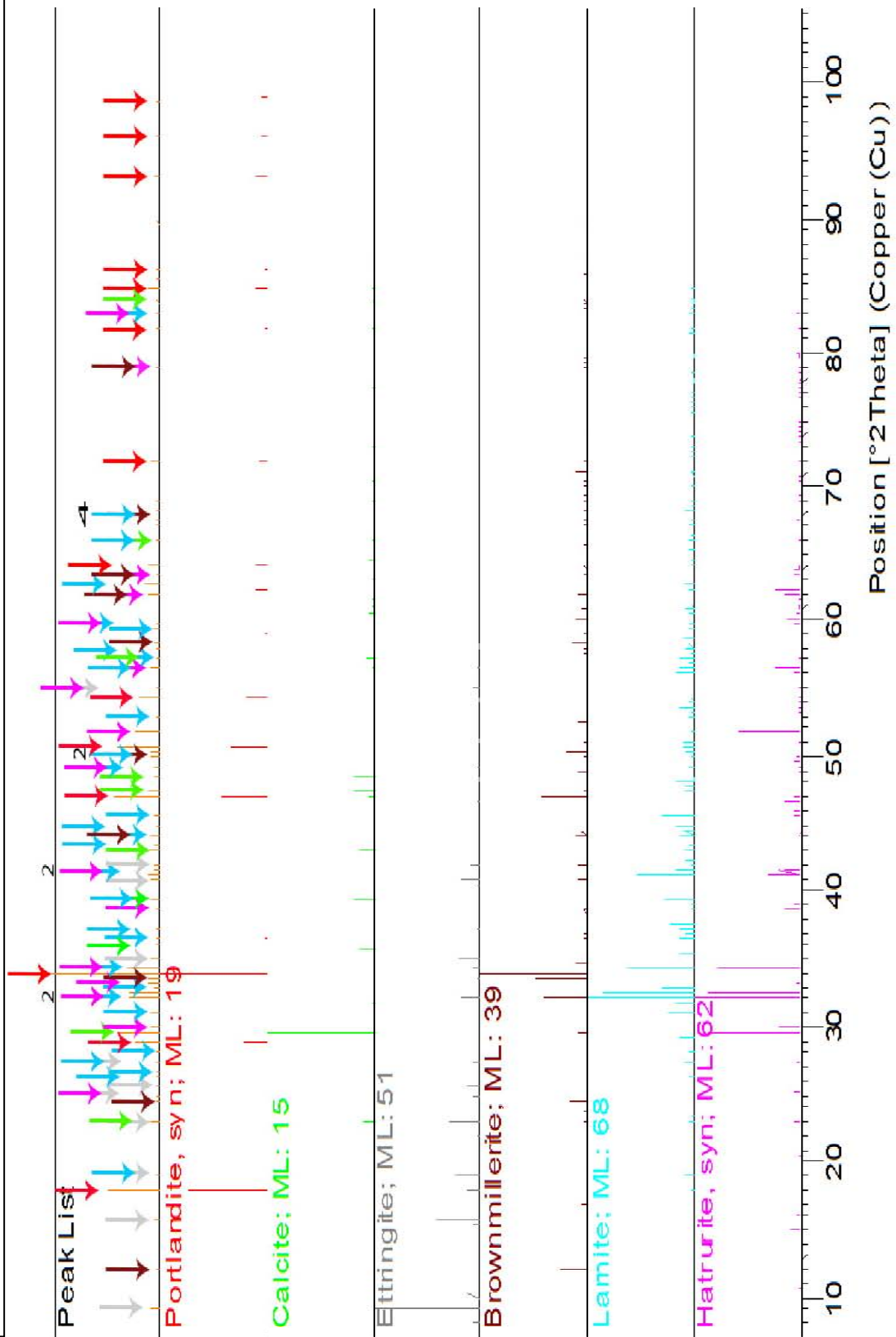
Figura 5.2.1.3.- Resultado de los picos identificados y los pendientes de coincidencia (indicado en la parte superior de la figura con V) en la pasta de cementos portland de 7 días de edad.

En la figura 5.2.1.4 se muestra en primera fila los picos de difractograma experimental. En las filas siguientes se muestran los picos de la ficha de cada uno de los compuesto que finalmente se han determinado como existentes en la muestra.

Encima de la primera fila, y en forma de flecha, se indica la coincidencia de los picos del difractograma experimental con la ficha los compuestos determinados. El color de la flecha relaciona el pico con la asignación del compuesto.

Debido a la proximidad de los picos, cuando varios picos continuos se han identificado con un solo compuesto, se ha colocado una flecha y en la parte superior de ésta se ha indicado el número de picos del difractograma experimental que ésta abarca.

COINCIDENCIAS ENTRE LOS PICOS DE DIFRAGTOGRAMA EXPERIMENTAL DE LA PASTA DE CEMENTO PORTLAND DE 7 DÍAS DE EDAD Y LOS PICOS DE LOS DIFERENTES COMPONENTES ENCONTRADOS. (FIGURA 5.2.1.4)



5.2.2.- Pasta de cemento portland de 28 días de edad.

En las condiciones experimentales detalladas en el apartado 4.3, se procedió a tomar difractogramas de la muestra de la pasta de cemento portland de 28 días de edad, cuyos resultados pasamos a detallar a continuación.

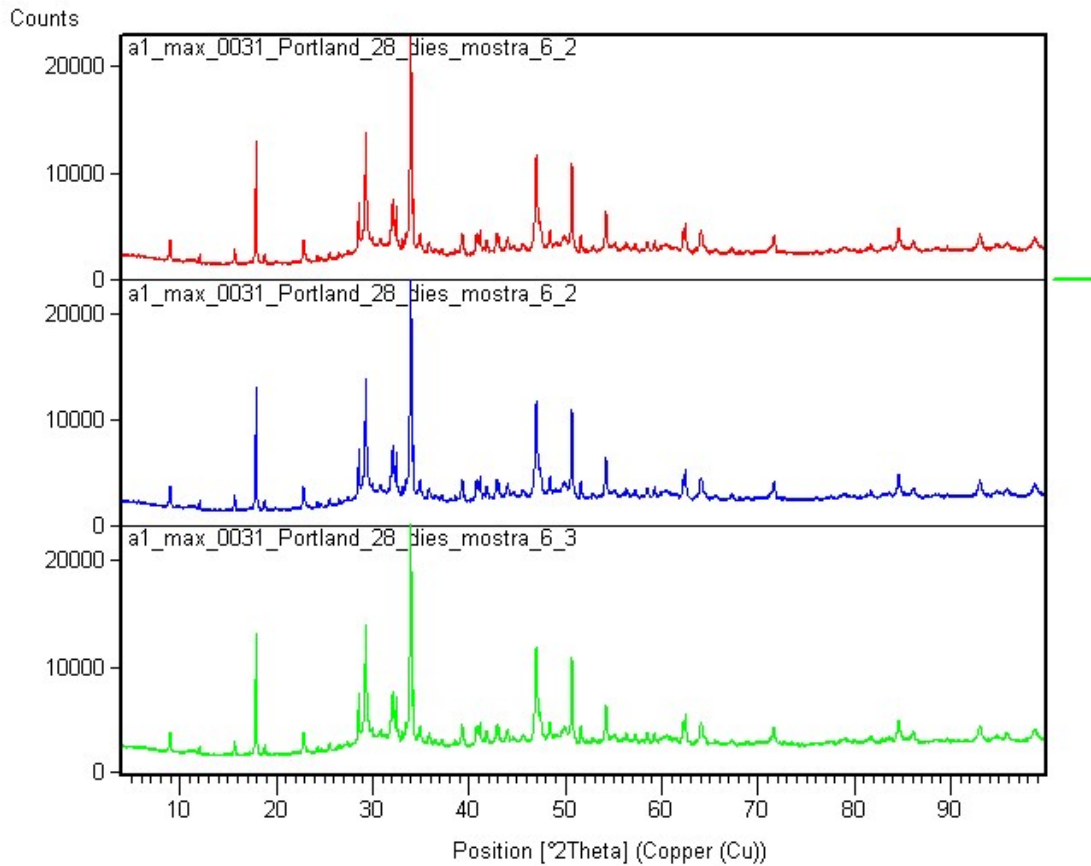


Figura 5.2.2.1: Difractograma de tres muestras diferentes de pasta de cemento portland de 28 días de edad.

Como se aprecia en la figura 5.2.2.1, los difractogramas de las tres muestras de pasta de cemento portland de 28 días de edad son idénticos. En la superposición de los tres difractogramas tampoco se aprecian diferencias ni en los ángulos de difracción ni en la intensidad de cada uno de los picos (figura 5.2.2.2).

La primera conclusión es que la muestra analizada es homogénea. Por otro lado se verifica la alta reproducibilidad de la técnica y condiciones utilizadas. También se observan ondulaciones en los tres diagramas, probablemente debidas a la presencia de una o varias fases amorfas.

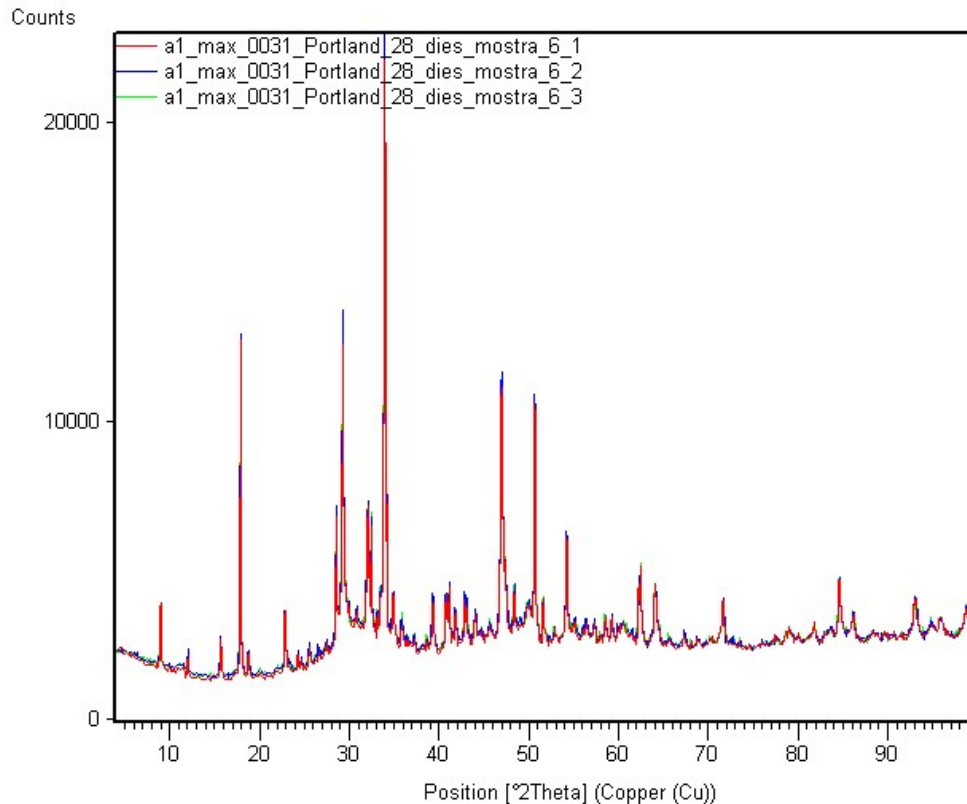


Figura 5.2.2.2. Difractograma de tres muestras diferentes de pasta de cemento portland de 28 días de edad superpuestas.

Los primeros compuestos que propone el X'pert son la Portlandita, la Calcita y la Ettringita. Después de analizar cada uno de ellos, se puede afirmar que se encuentran en la pasta de cemento portland de 28 días de edad.

Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$): Es un mineral con estructura cristalina hexagonal, con grupo espacial P-3m1 y parámetro de celda unidad a: 3,5899 Å, b: 3,5899 Å, c: 4,9160 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta: 90° y Gamma: 120° y volumen de celda 54,87 Å³.

Calcita (CaCO_3): La calcita es el carbonato cálcico más común, con muchas formas y muchos colores. Su estructura cristalina es romboédrica, pertenece al grupo espacial R-3c y parámetro de celda unidad a: 4,989 Å, b: 4,989 Å, c: 17,0620 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta: 90° y Gamma: 120° y volumen 367.78 Å³

Ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$): Es un mineral con estructura cristalina hexagonal, del grupo espacial P31c y parámetro de celda unidad a: 11,26 Å, b: 11,260 Å, c: 21,48 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta: 90° y Gamma: 120° y volumen de celda 2358,53 Å³.

Una vez identificados los compuestos anteriores, se buscan los picos del difractograma sin coincidencia y se buscan los compuestos a los que pueden pertenecer.

El más probable es la **Larnita** ($\text{Ca}_2 \text{SO}_4$): La Larnita es un mineral que cristaliza a altas temperaturas. La Larnita es estable entre los 520° y 670°C ; sin embargo, es sólo meta estable a temperaturas bajas donde se convierte en el polimorfo de baja temperatura Calcio-Olivino. Su estructura cristalina Monoclínica, grupo espacial P21/n, parámetros de celda unidad son $a = 5.51 \text{ \AA}$, $b = 6.746 \text{ \AA}$, $c = 9.32 \text{ \AA}$, con ángulos Alpha: 90° , Beta: $94,5^\circ$ y Gamma: 90° y volumen 346.08 \AA^3 .

A la Larnita también se la conoce como Belita (16).

No se ha dejado ningún pico sin identificar.

Del estudio del difractograma se extrae que existen en la pasta de cemento portland de 28 días de edad la Portlandita, la Calcita, la Ettringita, y la Larnita, ordenados por score.

Tanto la Portlandita, como la Calcita como la Ettringita son fases producto de la hidratación del cemento portland, sin embargo, la Larnita es una fase primaria que contiene el cemento portland y que no se han hidratado.

Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [$^\circ 2\theta$.]	Scale Factor	Chemical Formula	Matched Lines	SemiQuant [%]
01-077-0388	34	Larnite	0,000	0,193	$\text{Ca}_2 \text{SiO}_4$	86	30
00-044-1481	66	Portlandite, syn	0,000	0,820	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	19	31
01-072-0646	29	Ettringite	0,000	0,180	$\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25.7}$	77	12
00-005-0586	51	Calcite, syn	0,000	0,483	CaCO_3	21	27

Tabla 5.2.2.1: Componentes de la pasta de cemento portland de 28 días de edad.

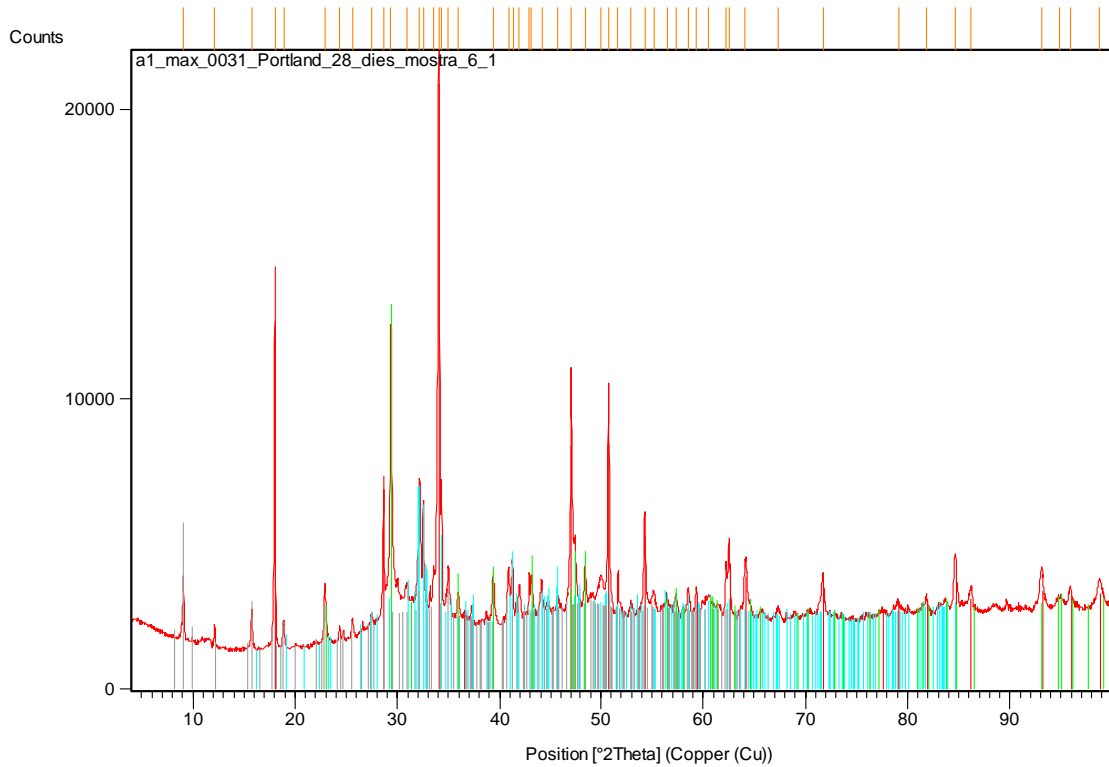


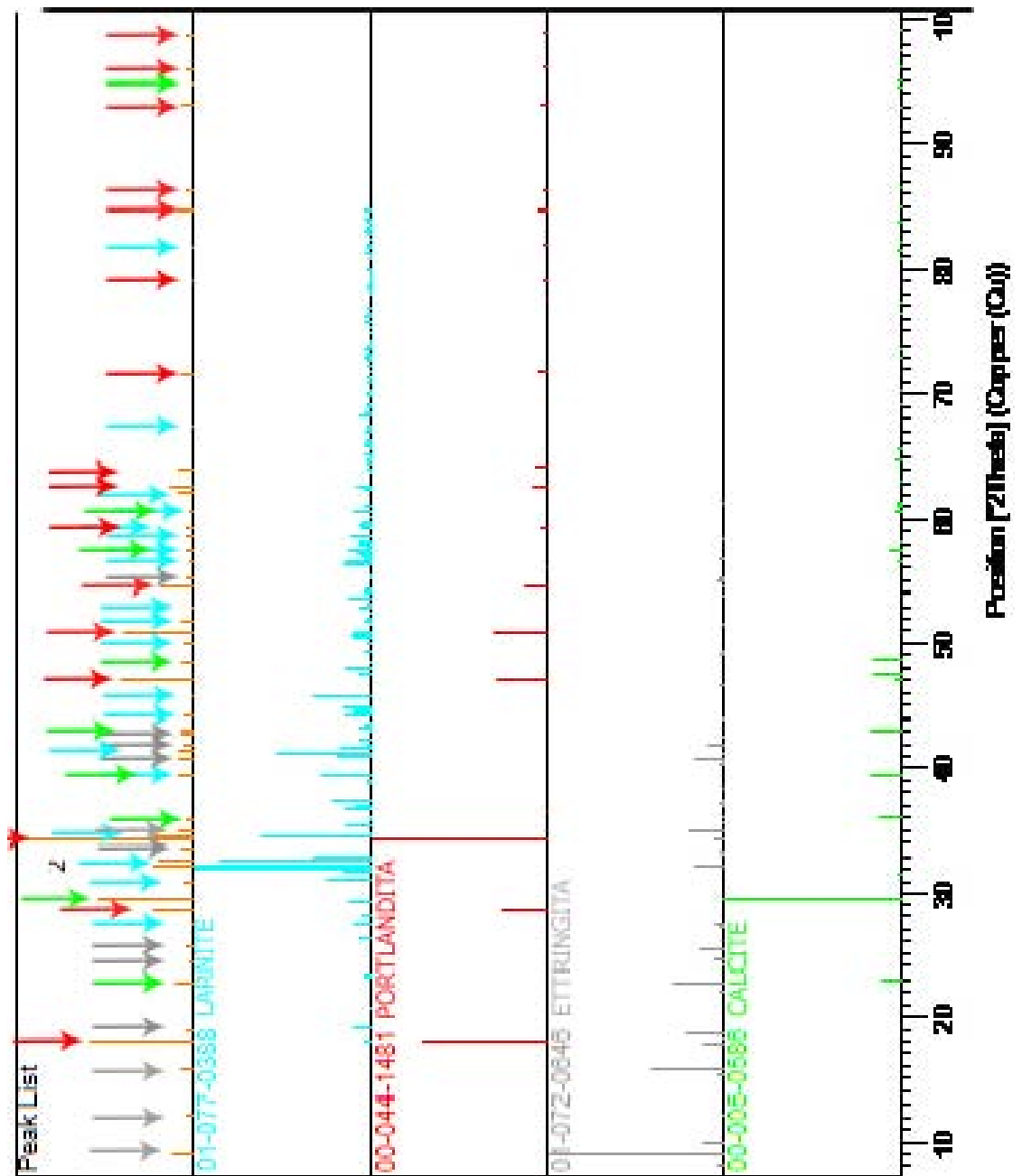
Figura 5.2.2.3.- Resultado de los picos identificados y los pendientes de coincidencia (indicado en la parte superior de la figura con V) en la pasta de cementos portland de 28 días de edad.

En la figura 5.2.2.4 se muestra en primera fila los picos de difractograma experimental. En las filas siguientes se muestran los picos de la fichas de cada uno de los compuesto que finalmente se han determinado como existentes en la muestra.

Encima de la primera fila, y en forma de flecha, se indica la coincidencia de los picos del difractograma experimental con la ficha los compuestos determinados. El color de la flecha relaciona el pico con la asignación del compuesto.

Debido a la proximidad de los picos, cuando varios picos continuos se han identificado con un solo compuesto, se ha colocado una flecha y en la parte superior de ésta se ha indicado el número de picos del difractograma experimental que ésta abarca.

COINCIDENCIAS ENTRE LOS PICOS DE DIFRAGTOGRAMA EXPERIMENTAL DE LA PASTA DE CEMENTO PORTLAND DE 28 DÍAS DE EDAD Y LOS PICOS DE LOS DIFERENTES COMPONENTES ENCONTRADOS. (FIGURA 5.2.2.4)



5.2.3.- Pasta de cemento portland de 2 años de edad.

En las condiciones experimentales detalladas en el apartado 4.3, se procedió a tomar difractogramas de la muestra de la pasta de cemento portland de 28 días de edad, cuyos resultados pasamos a detallar a continuación.

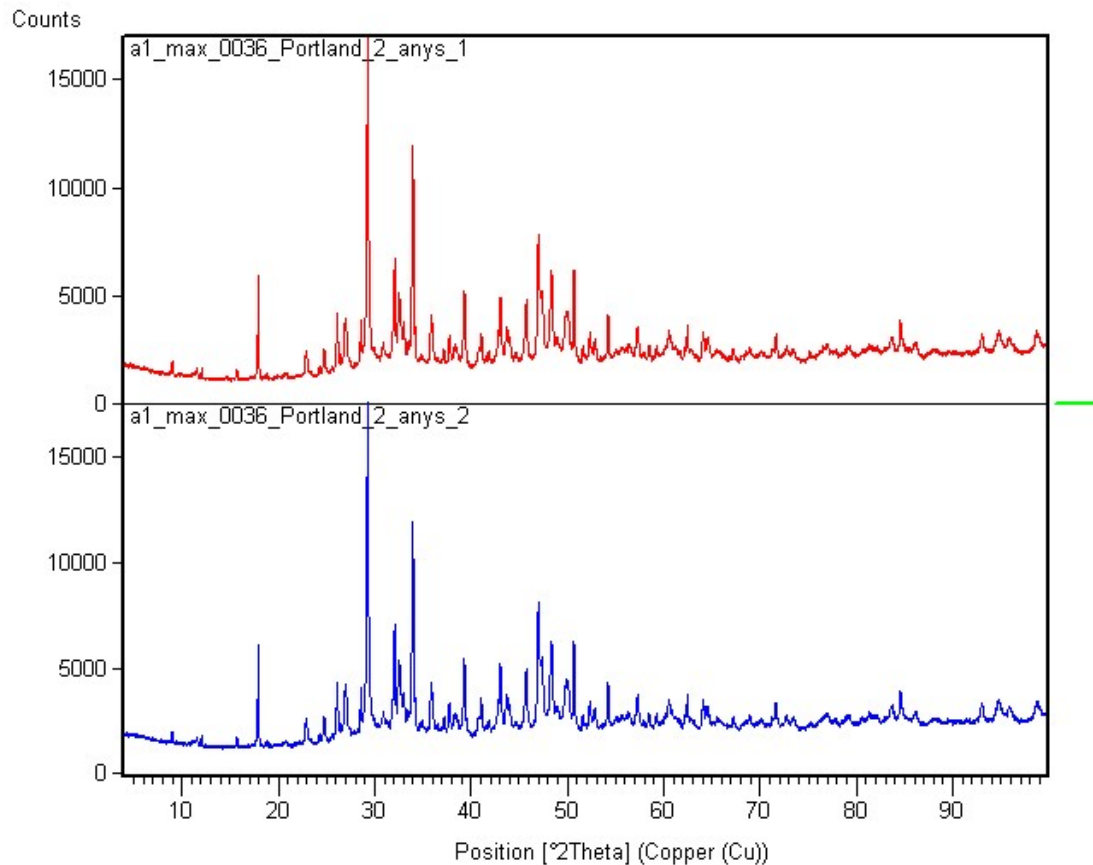


Figura 5.2.3.1: Difractograma de las dos muestras diferentes de pasta de cemento portland de 2 años de edad.

Como se aprecia en la figura 5.2.3.1, los difractogramas de las dos muestras de pasta de cemento portland de 2 años de edad son idénticos. En la superposición de los dos difractogramas tampoco se aprecian diferencias ni en los ángulos de difracción ni en la intensidad de cada uno de los picos (figura 5.2.3.2).

La primera conclusión es que la muestra analizada es homogénea. Por otro lado se verifica la alta reproducibilidad de la técnica y condiciones utilizadas. También se observan ondulaciones en los tres diagramas, probablemente debidas a la presencia de una o varias fases amorfas.

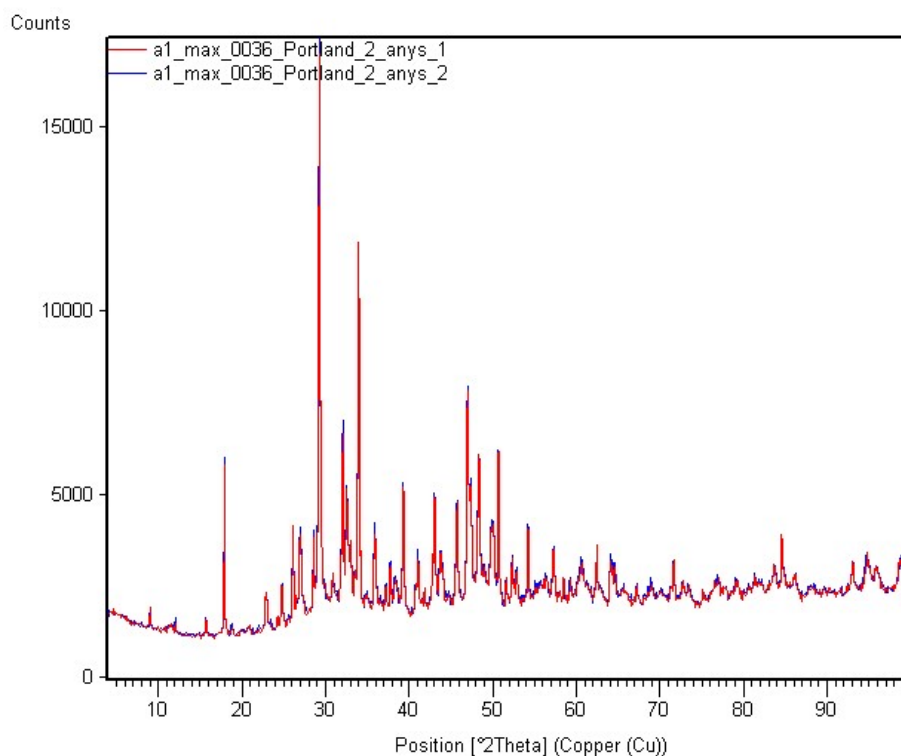


Figura 5.2.3.2. Difractograma de dos muestras diferentes de pasta de cemento portland de 2 años de edad superpuestas.

Los primeros compuestos que propone el X'pert son la Portlandita, la Calcita y la Ettringita. Después de analizar cada uno de ellos, se puede afirmar que se encuentran en la pasta de cemento portland de 28 días de edad.

Calcita (Ca CO_3): La calcita es el carbonato cálcico más común, con muchas formas y muchos colores. Su estructura cristalina es romboédrica, pertenece al grupo espacial R-3c y parámetro de celda unidad a: 4,989 Å, b: 4,989 Å, c: 17,0620 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta: 90° y Gamma: 120° y volumen 367.78 Å³

Portlandita (Ca (OH)_2): Es un mineral con estructura cristalina hexagonal, con grupo espacial P-3m1 y parámetro de celda unidad a: 3,5899 Å, b: 3,5899 Å, c: 4,9160 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta: 90° y Gamma: 120° y volumen de celda 54,87 Å³

Aragonita (Ca CO_3): La Aragonita es el segundo polimorfo más natural y común (el primero es la calcita) y se forma en unas condiciones físico-químicas más estrechas que la calcita. La Aragonita es meta estable y se transforma en Calcita produciendo cambios en el entorno.

Es un mineral con estructura cristalina Ortorrómbica, con grupo espacial Pmcn, a: 4,9623 Å, b: 7,9680 Å, c: 5,7439 Å; con ángulos Alpha: 90°, Beta: 90° y Gamma: 90° y volumen de celda 227,11 Å³.

Vaterita (Ca CO_3): La Vaterita es otro polimorfo del carbonato cálcico. La Vaterita es meta estable por debajo de los 400 °C. Es un mineral con estructura cristalina Hexagonal, con grupo

espacial P63/mmc, con parámetros de celda a: 4,13 Å, b: 4,13 Å, c: 8,49 Å; con ángulos Alpha: 90º, Beta: 90º y Gamma: 120º y volumen de celda 125,41 Å³.

De los picos restantes, el mineral que más se ajusta es la **Larnita**. La Larnita es un mineral que cristaliza a altas temperaturas. La Larnita es estable entre los 520° y 670° C; sin embargo, es sólo meta estable a temperaturas bajas donde se convierte en el polimorfo de baja temperatura Calcio-Olivino. Es un mineral con estructura cristalina Monoclínica, con grupo espacial P21/n, con parámetros de celda a: 5,5041 Å, b: 6,7622 Å, c: 9,3281 Å; con ángulos Alpha: 90º, Beta: 94,1720º y Gamma: 90º y volumen de celda 346,27 Å³.

No se han encontrado coincidencias para los ángulos 2θ=9,0843 (554,80 cts), 2θ=15,765 (386,2026 cts).

Debido a la poca importancia de los picos a los que no se les ha encontrado diferencia, la interpretación del difractograma se da por correcto.

Del estudio del difractograma se extrae que existen en la pasta de cemento portland de 2 años de edad la Calcita, la Portlandita, la Aragonita, La Vaterita y la Larnita ordenados por score. Es posible que existan trazas de Ettringita.

Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula	Matched Lines	SemiQuant [%]
00-005-0586	66	Calcite, syn	0,000	0,929	CaCO ₃	33	33
00-044-1481	53	Portlandite, syn	0,000	0,504	Ca(OH) ₂	17	12
00-041-1475	46	Aragonite	0,000	0,245	CaCO ₃	47	18
01-072-0506	39	Vaterite, syn	0,000	0,179	CaCO ₃	20	11
01-083-0460	37	Larnite	0,000	0,268	Ca ₂ (SiO ₄)	102	25

Tabla 5.2.3.1: Componentes de la pasta de cemento portland de 2 años de edad.

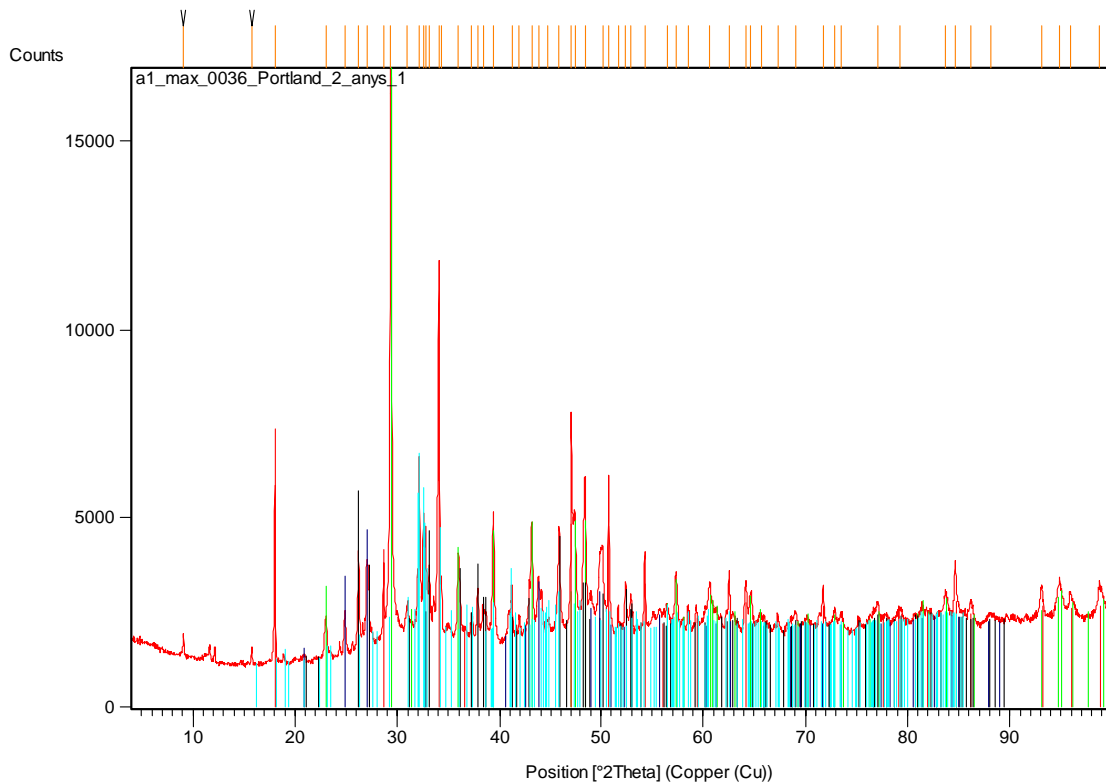


Figura 5.2.3.3.- Resultado de los picos identificados y los pendientes de coincidencia (indicado en la parte superior de la figura con V) en la pasta de cementos portland de 28 días de edad.

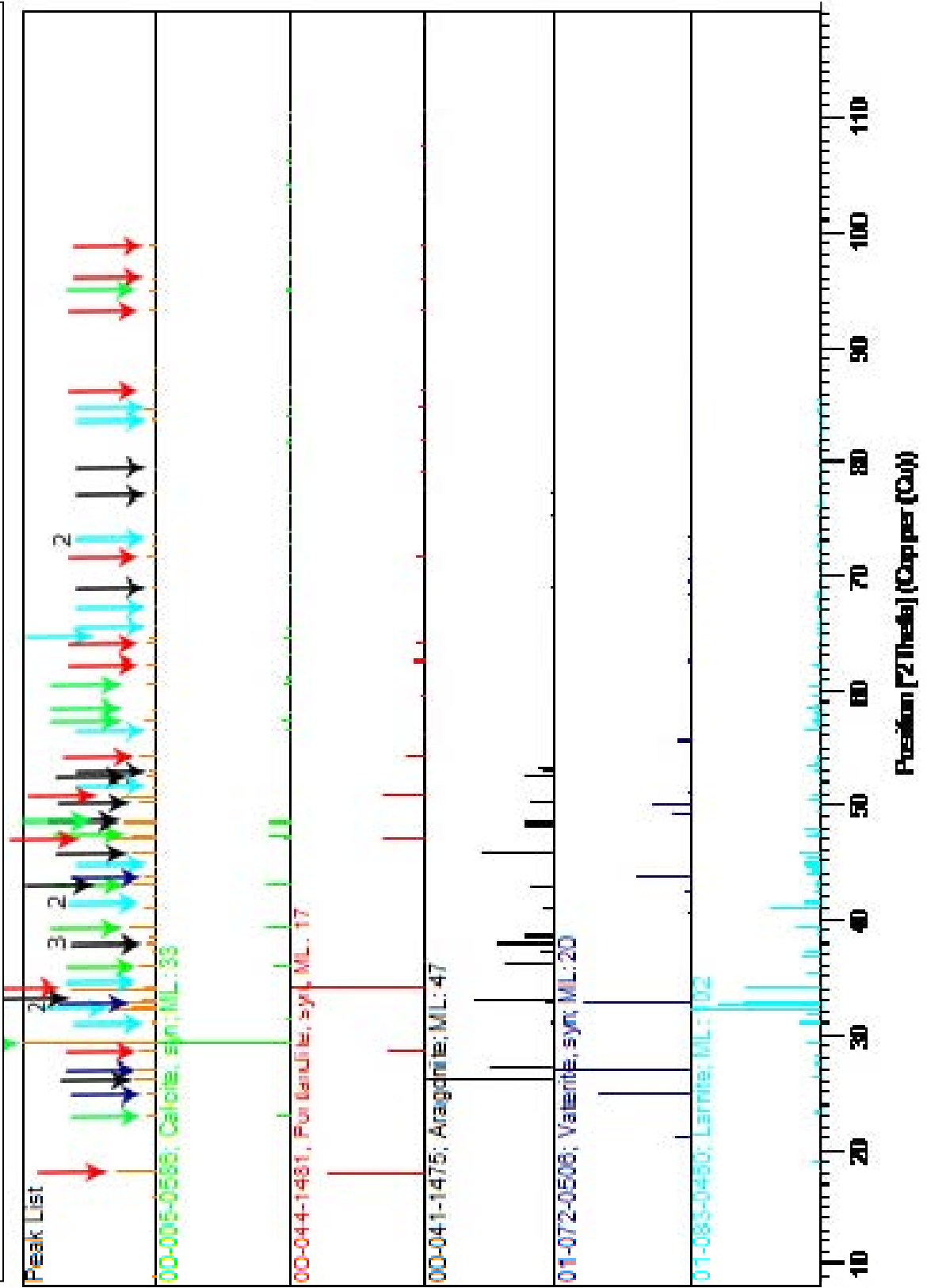
En la figura 5.2.3.4 se muestra en primera fila los picos de difractograma experimental. En las filas siguientes se muestran los picos de la fichas de cada uno de los compuesto que finalmente se han determinado como existentes en la muestra.

Encima de la primera fila, y en forma de flecha, se indica la coincidencia de los picos del difractograma experimental con la ficha los compuestos determinados. El color de la flecha relaciona el pico con la asignación del compuesto.

Debido a la proximidad de los picos, cuando varios picos continuos se han identificado con un solo compuesto, se ha colocado una flecha y en la parte superior de ésta se ha indicado el número de picos del difractograma experimental que ésta abarca.

COINCIDENCIAS ENTRE LOS PICOS DE DIFRAGTOGRAMA EXPERIMENTAL DE LA PASTA DE CEMENTO PORTLAND DE DOS AÑOS DE EDAD Y LOS PICOS DE LOS DIFERENTES COMPONENTES ENCONTRADOS.

(FIGURA 5.2.3.4)



5.2.4.- Conclusiones relativas a la difracción de rayos X.

En la tabla 5.2 se muestran los componentes encontrados en cada una de las pastas de cemento portland estudiadas para poder comparar los resultados.

Comparación de componentes

	7 días	28 días	2 años
Portlandita			
Calcita			
Ettringita			
Brownmillerita			
Larnita			
Hatrurita			
Aragonita			
Vaterita			

■ Se encuentra
■ No se encuentra

Tabla 5.2. Componentes encontrados en cada una de las pastas de cemento portland estudiadas

Según facilita el X'Pert, la fracción en peso de los diferentes componentes como se muestra en las siguientes figuras (RIR).

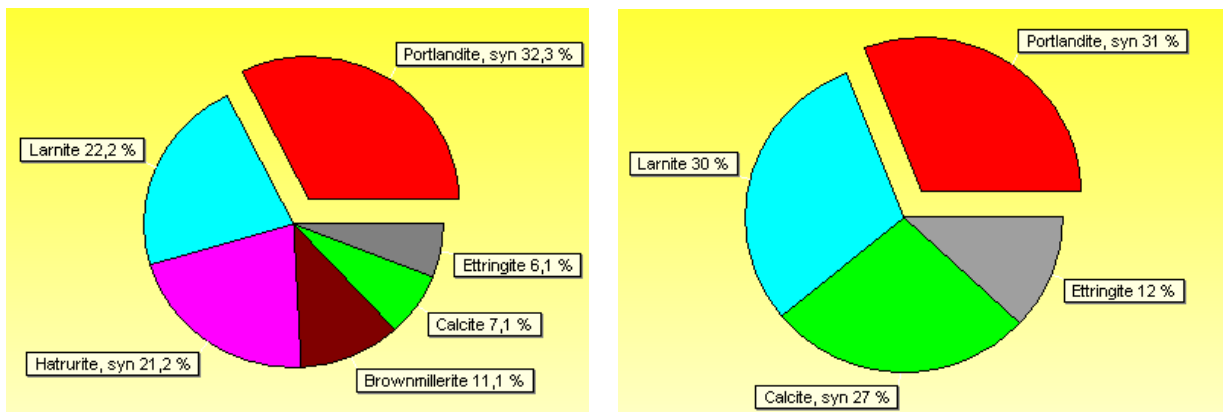


Figura 5.2.4.1: Pasta del cemento portland a 7 días de edad a la izquierda y de 28 días de edad a la derecha.

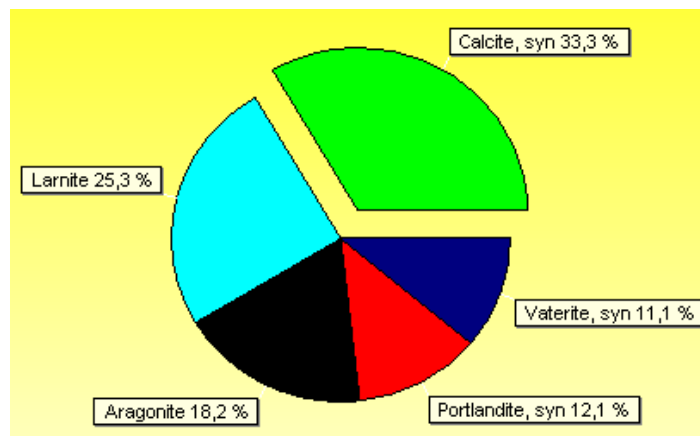


Figura 5.2.4.2. Pasta de cemento portland de 2 años de edad.

El RIR (reference intensity ratio) se evalúa en función de la intensidad de los picos encontrados del compuesto al que se refiere en función de un patrón interno de Al_2O_3 .

Las figuras anteriores no se pueden considerar como los porcentajes de los componentes dentro de las pastas de cemento estudiadas, pero nos proporciona una idea de la cantidad de componentes que hay en una pasta en comparación con el resto.

5.3.-RESULTADOS DE SEM

Durante el análisis de las láminas finas de las pastas de cemento portland se marcaron las fases cristalinas detectadas para poderlas analizar mediante el microscopio electrónico y realizar un microanálisis de éstas. Una vez las muestras estaban colocadas en el microscopio electrónico fue imposible la localización y identificación de las marcas. Además, cabe destacar que se dispuso del microscopio durante tres horas, tiempo insuficiente para analizar las muestras en profundidad. Sólo dio tiempo a observar las muestras de 28 días y la de 2 años de edad.

Otro de los problemas con los que nos encontramos fue que la realizar microanálisis, los espectros de dispersión de energías obtenidos eran en todos los casos similares, ya que no se podían dirigir los electrones a un punto determinado sino a un área relativamente grande de la muestra.

En la imagen 5.3.1 se muestra la matriz de la pasta de cemento de 28 días de edad. El espectro correspondiente al área encuadrada en la fotografía (espectro 5.3.1) indicaba la existencia de Ca, Si, O y Fe en menor proporción. Según el espectro, podemos deducir que existen Silicatos Cálcidos.

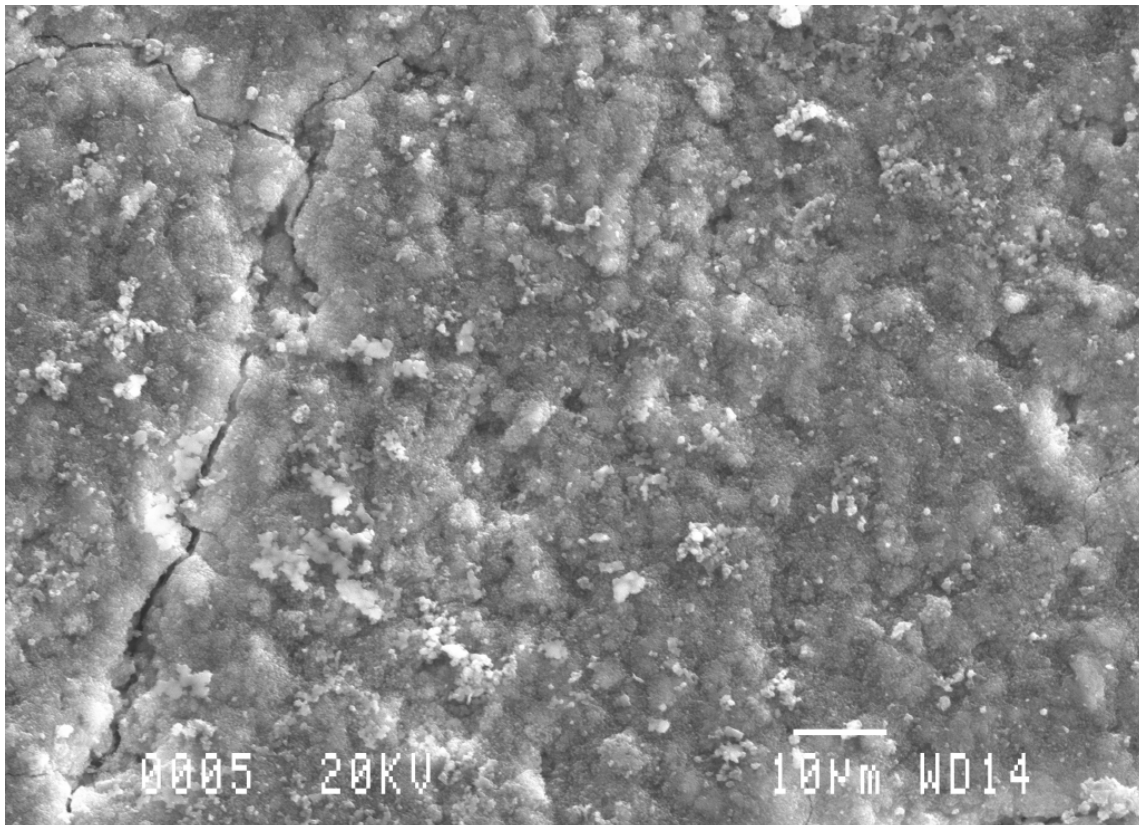
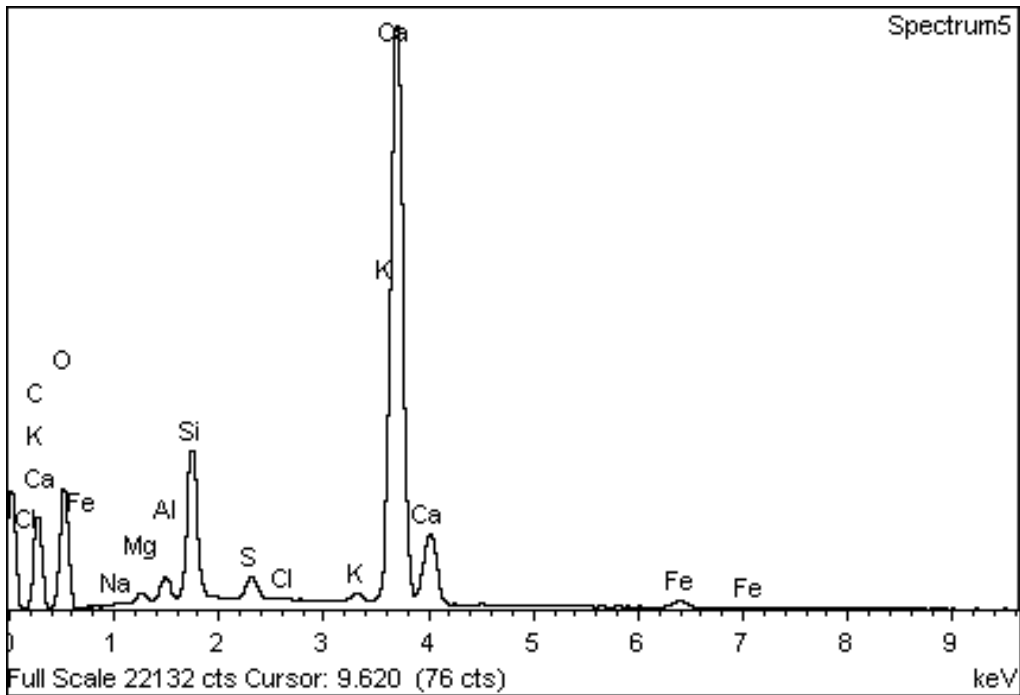


Imagen 5.3.1.- Matriz de pasta de cemento portland de 28 días de edad.



Espectro 5.3.1. Espectro correspondiente al área de pasta de cemento portland de 28 días de edad encuadrada en la imagen 5.3.1.

Durante la exploración de la muestra de pasta de cemento portland de 28 días de edad se encontraron fases totalmente cristalinas en matrices aparentemente amorfas como las mostradas en las imágenes 5.3.2 y 5.3.3.

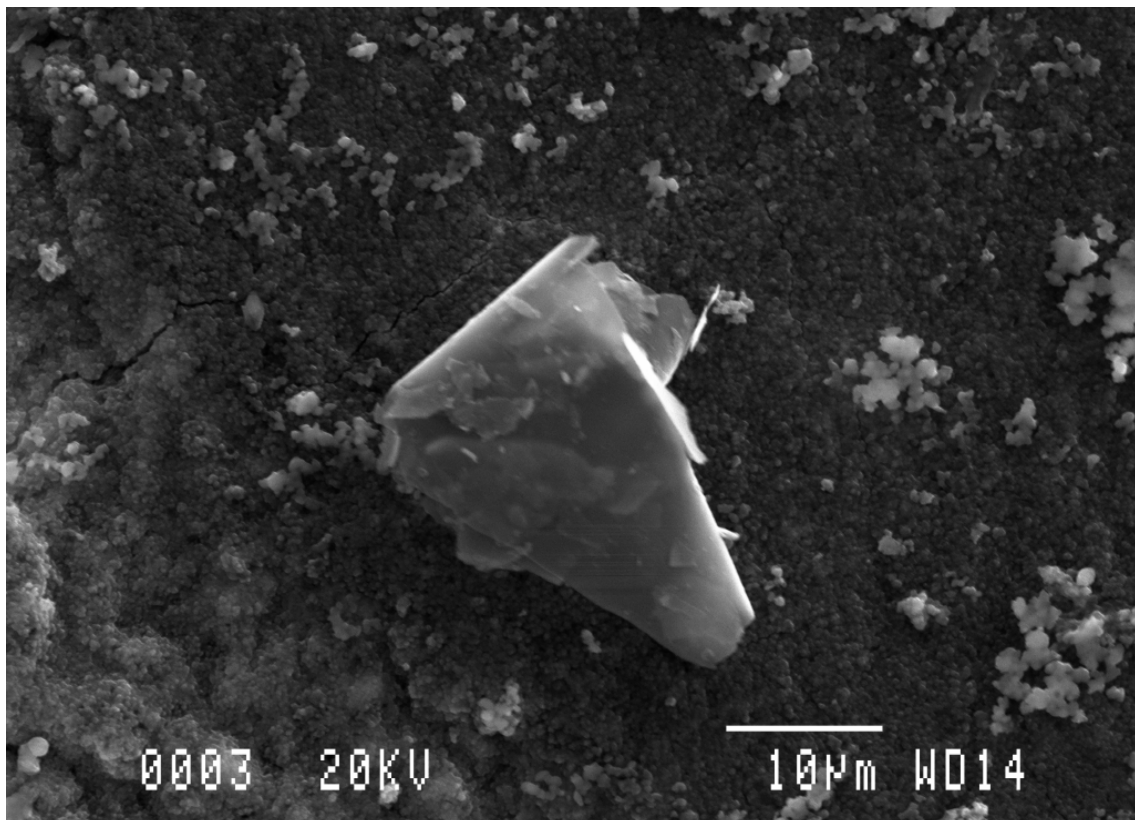
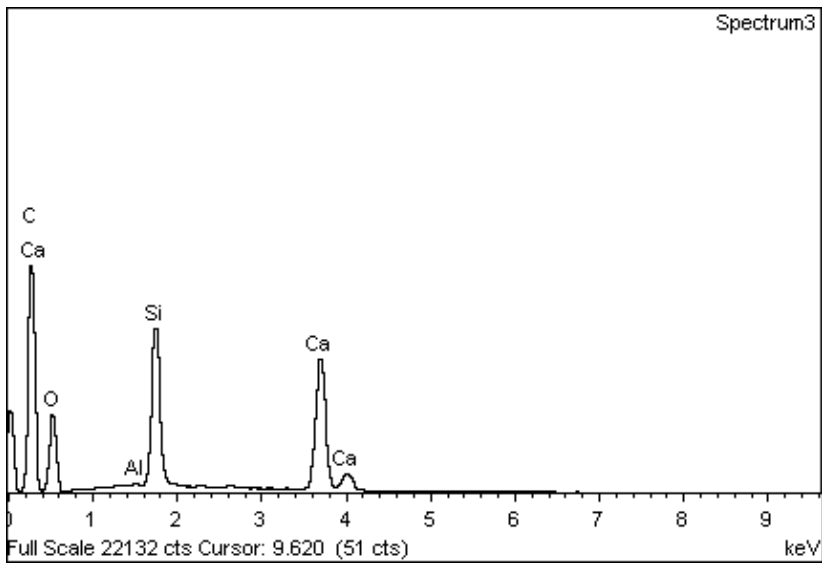


Imagen 5.3.2.- Supuesta partícula de calcita en la pasta de cemento de 28 días de edad.

El espectro (espectro 5.3.2) de la imagen 5.3.2 hace dudar sobre la coincidencia de la partícula con una partícula de calcita ya que existe un pico muy alto de Si.

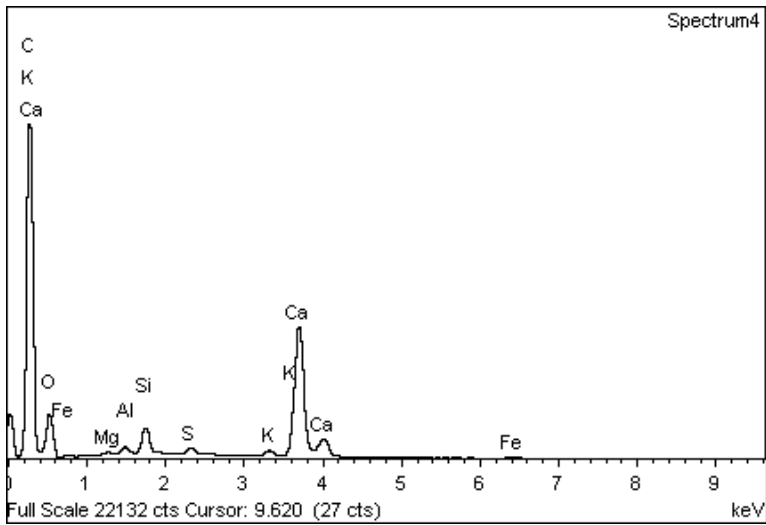


Espectro 5.3.2. Espectro del área de la imagen 5.3.2.

La partícula encuadrada en la imagen 5.3.3 corresponde a un cristal de calcita tal y como demuestra el espectro 5.3.3, en el que aparecen picos de Ca, de C y de O, aunque el de O se considera bajo para la calcita.



Imagen 5.3.3.- Supuesta partícula de calcita en la pasta de cemento de 28 días de edad sobre matriz amorfa.



Espectro 5.3.3. Espectro del área de la imagen 5.3.3.

La pasta de cemento de 2 años de edad muestra un aspecto muy similar a la muestra de cemento portland de 28 días de edad. En la imagen 5.3.4 se muestra la matriz de la pasta de cemento de 2 años de edad.

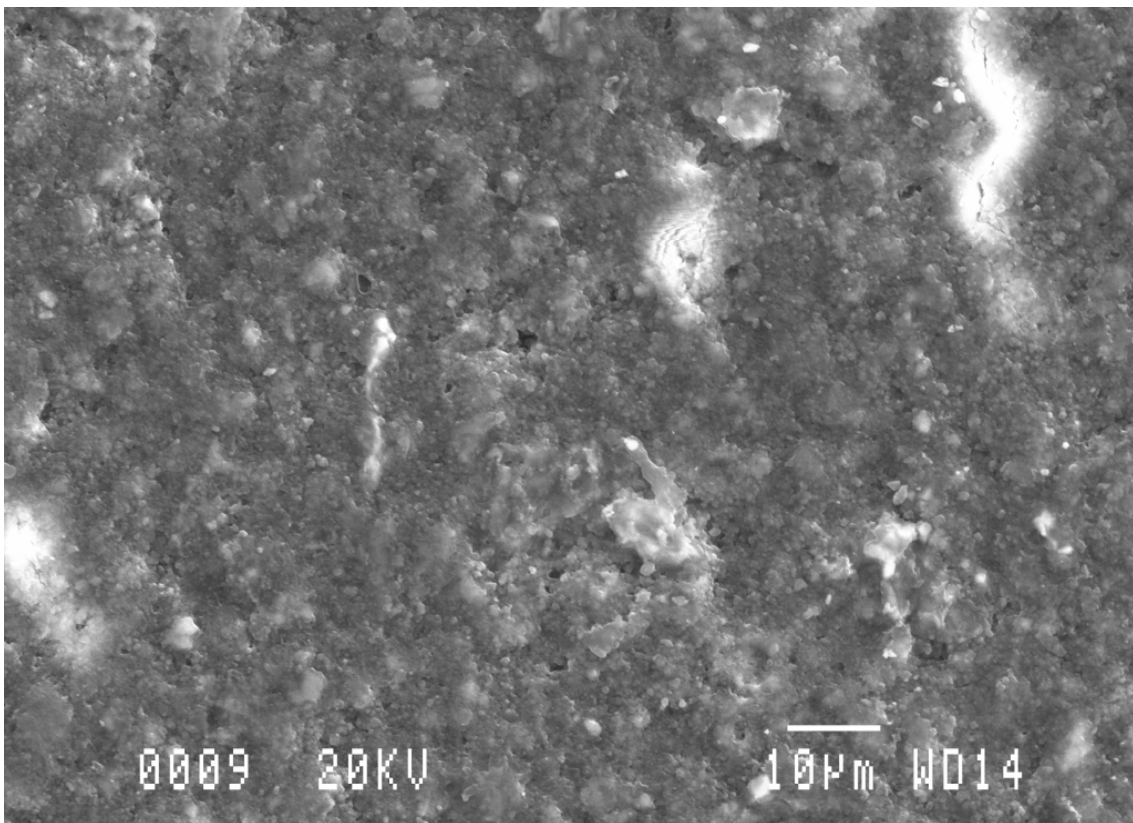
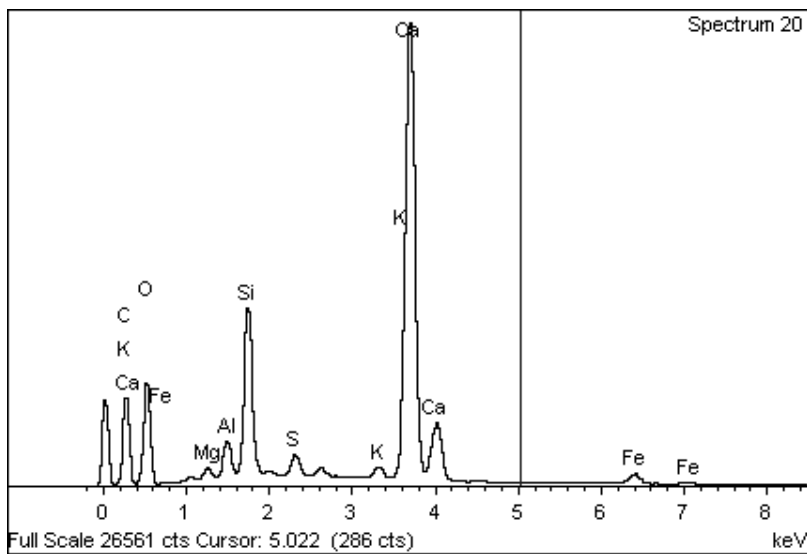


Imagen 5.3.4.- Matriz de pasta de cemento de 2 años de edad de apariencia amorfa.

El espectro del área de la imagen anterior se muestra en el espectro 5.3.4.



Espectro 5.3.4.- Espectro de la imagen 5.3.4.

Con el mismo microscopio se realizó una imagen con electrones retrodispersados. Estas imágenes muestran los compuestos con mayor número atómico de una forma más brillante que los compuestos con menor número atómico. El cemento portland de 28 días presenta un mayor número de zonas brillantes respecto a la muestra de 2 años, lo cual indica zonas con elementos de número atómico más alto. En el caso del cemento esto podría deberse a una mayor concentración de silicio en forma de silicatos.

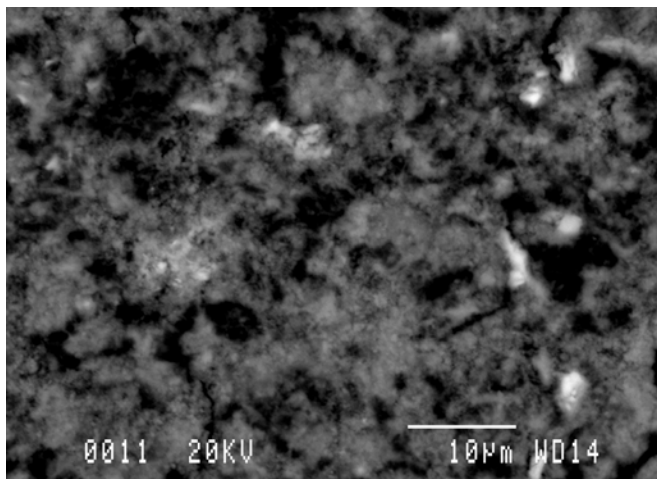


Imagen5.3.5. Imagen con electrones retrodispersados de la pasta de cemento portland de 28 días de edad.

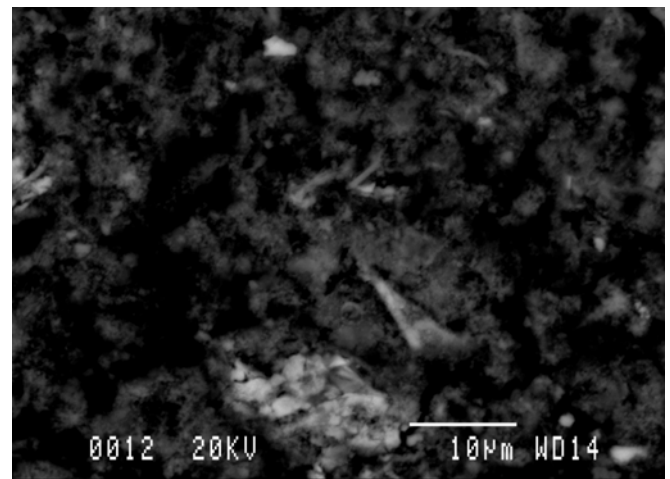


Imagen5.3.6. Imagen con electrones retrodispersados de la pasta de cemento portland de 2 años de edad.

Las conclusiones que podemos extraer del análisis de la muestra de cemento portland de 28 días de edad y de la muestra de pasta de cemento portland de 2 años de edad es que en ambas la matriz presenta una estructura amorfa que envuelve los diferentes compuestos cristalinos. La diferencia en las imágenes tomadas con electrones retrodispersados podría ser consecuencia de una mayor hidratación de los silicatos cálcicos en el cemento de más antigüedad.

5.4.-RESULTADOS DE ESEM

Las muestras analizadas en el ESEM fueron la pasta de cemento de 7 días de edad y la pasta de cemento de 28 días de edad. En este caso previmos una duración de 5 horas pero la fusión del filamento sólo nos dejó 3 horas para la realización del análisis lo cual fue insuficiente para poder analizar las muestras con detenimiento.

Los resultados obtenidos no difieren excesivamente de los obtenidos por SEM. La imagen 5.4.1 muestra fases cristalinas en una matriz de estructura amorfa de una pasta de cemento portland de 7 días de edad.

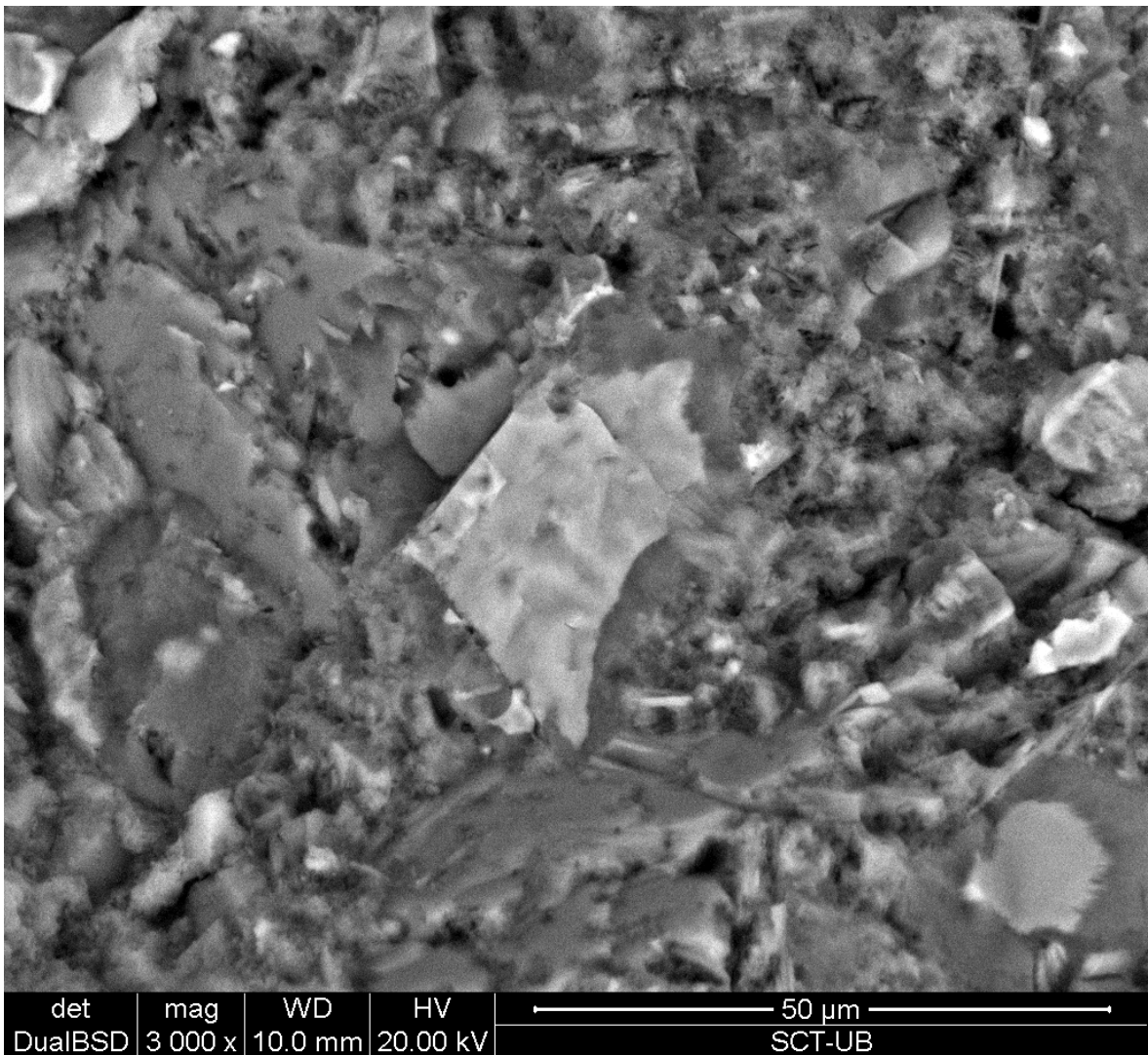


Imagen 5.4.1.- Imagen de pasta de cemento portland de 7 días de edad.

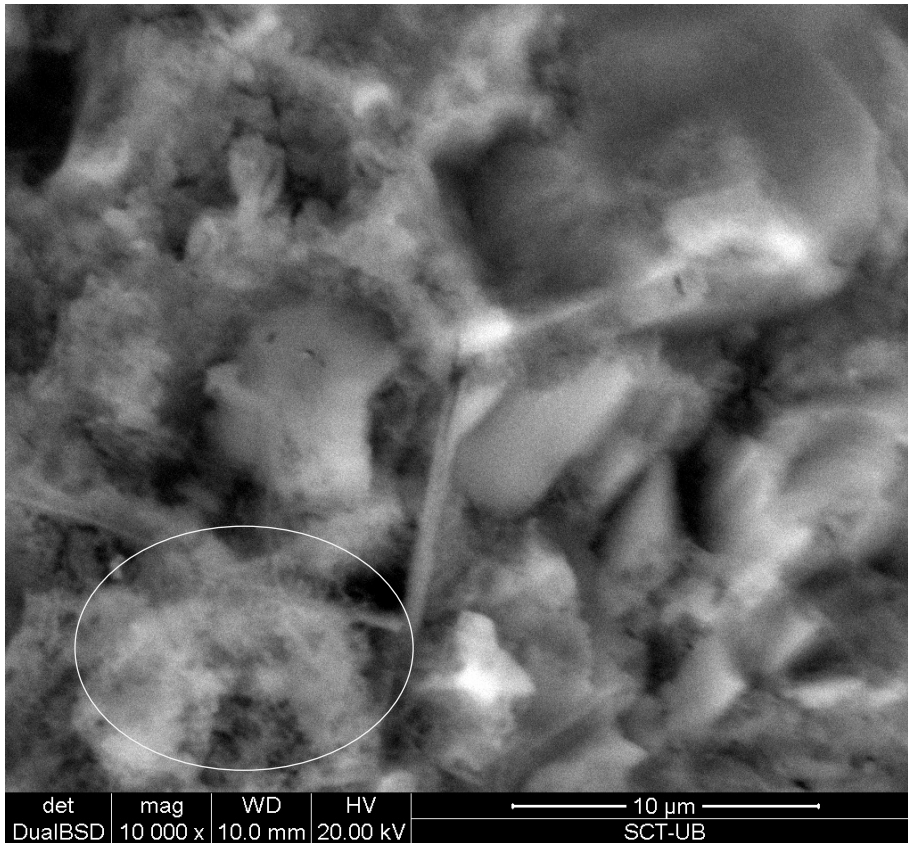


Imagen 5.4.2.- Imagen de pasta de cemento portland de 7 días de edad en el que se muestra la Ettringita en la parte inferior izquierda.

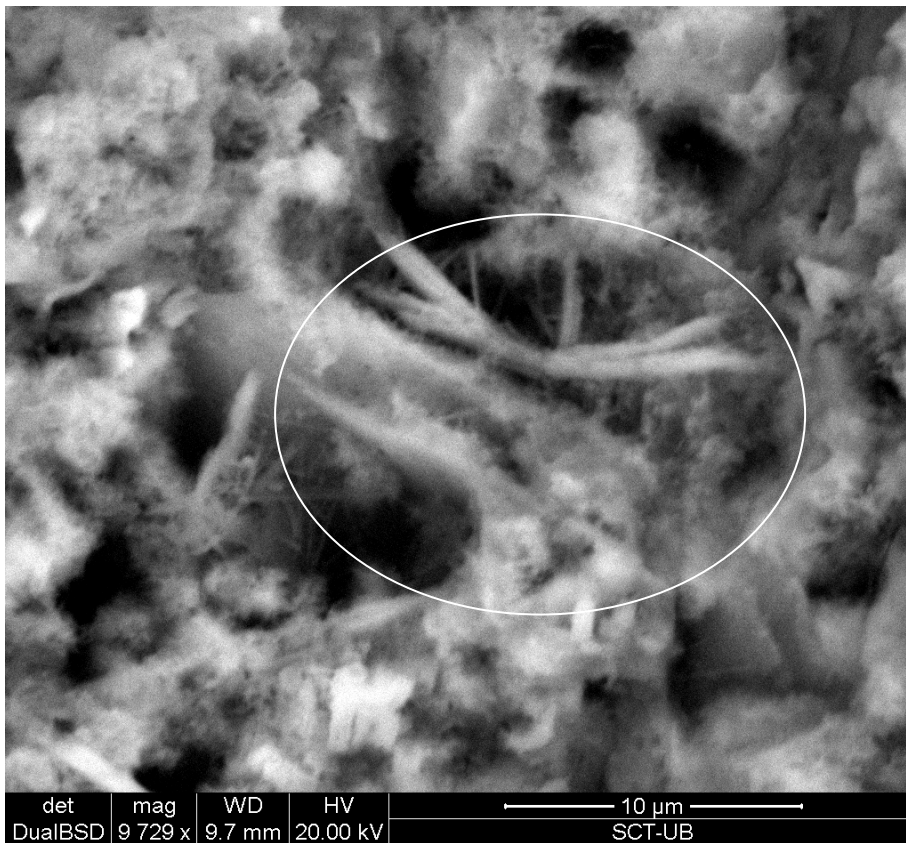


Imagen 5.4.3.- Imagen de pasta de cemento portland de 28 días de edad en el que se muestra la Ettringita.

6.- CONCLUSIONES

1.- La microscopía óptica de polarización ha servido para visualizar la calcita y la presencia de opacos en menor cantidad. También es posible interpretar la presencia de fase amorfa, pero el tamaño de grano tan pequeño de la muestra y la limitación del alcance del microscopio utilizado no permite su determinación.

Se puede afirmar la disminución de micro-porosidad con el tiempo debido al aumento de la cantidad de la fase amorfa y de la calcita.

2.- Los experimentos de SEM y ESEM no permiten extraer conclusiones claras en cuanto a la identificación de las fases a partir del análisis elemental debido al tamaño del haz de electrones, mucho más grande que las partículas de la muestra. De todas maneras, las imágenes sugieren una matriz no cristalina, al menos a escala de la micra.

Se han identificado fases de Calcita y de Ettringita.

La diferencia en las imágenes tomadas con electrones retrodispersados podría ser consecuencia de una mayor hidratación de los silicatos cálcicos en el cemento de más antigüedad, en concordancia con los resultados obtenidos mediante microscopía óptica de polarización.

3.- La difracción de rayos X ha permitido la identificación de fases secundarias pero también de fases primarias.

4.- En todas las pastas de cemento portland a diferentes edades las fases secundarias Portlandita, Calcita y Ettringita (exceptuando la última en edades de 2 años) han sido claramente identificadas.

En la pasta de cemento portland de 2 años de edad se ha encontrado además de la Calcita, la Vaterita y la Aragonita.

5.- La Ettringita no se ha encontrado en la pasta de cemento portland de 2 años de edad debido a que ésta se descompone a partir de los 340 días (17).

6.- Se han encontrado las fases primarias Larnita, Hatrurita y Brownmillerita en la pasta de cemento portland de 7 días de edad, y solamente la Larnita en las pastas de cemento portland de 28 días y dos años de edad.

A modo de avance y para completar los resultados convendría poder identificar la composición asociada a las diferentes fases visualizadas en microscopía óptica de polarización mediante Microsonda Electrónica y mediante SEM con EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction). Además, se está estudiando la posibilidad de cuantificar la fase amorfa mediante el método de análisis Rietveld. En este caso los difractogramas se han realizado con patrón interno.

En Bellaterra el 14 de septiembre de 2009

Francisco Ruiz Mérida

7.- BILIOGRAFIA

Trabajos citados

1. **Somoza Beiro, Oscar.** Estudio Experimental sobre los efectos del fuego en el hormigón. *Trabajo Final de Carrera.* Titulación de Arquitectura Técnica. : Universitat Politècnica de Catalunya., 2006.
2. **Pons i Grau, Vicent.** *Dinàmica del foc, Origen i causa dels incendis.* 1ª Edición. Valencia : Edicions del Bullent, 2003.
3. *Physicochemical, mineralogical, and morphological characteristics of concrete exposed to elevated temperatures.* **Handoo, S.K., Agarwal, S. y Agarwal, S.K.** 32, New Delhi : Cement and Concrete Research, 2002, págs. 1009-1018.
4. **Gomá, F.** *El cemento portland y otros Aglomerantes.* Barcelona : Editores Técnicos Asociados S.A., 1979.
5. *The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste.* **Lucia Alarcón-Ruiz, Gerard Platret, Etienne Massieu, Alain Ehrlacher.** Francia : Cement and Concrete Research, 2004, Vol. 35, págs. 609-613.
6. **Taylor, H.F.W.** *La química de los cementos.* Escocia : Ediciones Urmo, 1967. Vol. Volumen I.
7. *Structural Changes to the Calcium-Silicate-Hydrate Gel Phase of hydrated cement with Age, Drying and Resaturation.* **Thomas, Jeffrey J., Allen, Andrew J. y Jennings, Hamlin M.** 92, Illinois : American Ceramic Society, 2008, págs. 3362-3369.
8. *Looking ahead from the pasta: The heritage of cement Chemistry.* **Young, J. Francis.** United States : Cement And Concrete Research, 2007, Vol. 38 (2008), págs. 111-114.
9. *The 12th International Congress on the Chemistry of Cement.* **J.J., Beaudoin.** 2, 2007, Cement and Concrete Research, Vol. 38, págs. 109-110.
10. **Torroja, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo.**
<http://www.ietcc.csic.es/index.php?id=1520>. [En línea]
11. **Fernández Cánovas, M.** *Hormigón.* 7ª Edición. Madrid : Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 2004.
12. **Montoya, P.J., Meseguer, A.G., Cabré, F.M.** *Hormigón Armado.* 14ª Edición. Barcelona : Editorial, 2000.
13. **W.S. Mackenzie, A.E. Adams.** *Atlas en color de rocas y minerales en lámina delgada.* Barcelona : Masson S.A., 1994.
14. http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf. [En línea]
15. *The ESEM.* **Kimseng, Krisada y Meissel, Marcel.** 2001.
16. www.mindat.com. [En línea]
17. *Evolution of ettringite in presence of carbonate, and silicate ions.* **Pajares, I., Martínez-Ramirez, S. y Blanco-Varela, M.T.** Madrid : s.n., 2003, Cement and Concrete Composites, Vol. 25, págs. 861–865.

Trabajos consultados

- Review of Synthesis and Properties of Tobermorite, C-S-H, and C-S-H Gel. **Snell, D.S.** Journal of the American Ceramic Society. Vol. 58, nº 7-8. 1975.
- Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 1: Synchrotron-Based X-Ray Diffraction. **Krassimir Garbev; Günter Beuchle, Marc Bornefeld, Leon Black and Peter Stemmermann.** Journal of the American Ceramic Society. Vol. 91, nº 9, 3005-3014, 2008.
- Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study. **Krassimir Garbev; Günter Beuchle, Marc Bornefeld, Leon Black and Peter Stemmermann.** Journal of the American Ceramic Society. Vol. 91, nº 9, 3015-3023, 2008.
- Mineralogy of plain Portland and blended cement pastes. **Hanifi Binici; Ismail H. Cagatay; Tahir Shah; Selim Kapur.** Building and Environment, Vol. 43, 1318-1325, 2008.
- Indirect determination of the Ca/Si ratio of the C-S-H gel in Portland cements. **J.I. Escalante-García, G. Mendoza, J.H. Sharp.** Cement and Concrete Research, 29, 1999-2003, 1999.
- Thermal decomposition of hydrated alumina cement (CAH10). **Guirado, F., Galí, S., Chinchón, J.S.** Cement and Concrete Research 28, Pag. 381-390 (1998).
- Evolución mineralógica del cemento Portland durante el proceso de hidratación. **Alejandro Giraldo, M., Iván Tobón, J.,** Dyna, Universidad Nacional de Colombia (2006)
- The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Alarcón Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehlacher, A.** Cement and Concrete Research 35, Pag. 609-613 (2005).
- The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels. **J. Hill, J.H. Sharp.** Cement and Concrete Composites, 24, 191-199, 2002.
- The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures. **J.I. Escalante-García, J.H. Sharp.** Cement and Concrete Research, 31, 695-702, 2001.
- Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures. **J.I. Escalante-García.** Cement and Concrete Research, 33, 1883-1888, 2003.
- Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part II, blended cements. **J.I. Escalante-García, J.H. Sharp.** Cement and Concrete Research, 28, 9, 1259-1274, 1998.

RESUMEN DEL PROYECTO

Se pretende determinar los diferentes componentes de las pastas de cemento portland y más concretamente las fases en las que se encuentran los C-S-H a diferentes edades, ya que son los responsables de las principales resistencias mecánicas de los materiales realizados con cemento portland, como los morteros y los hormigones.

Los estudios realizados hasta ahora determinan la presencia de hidróxido de calcio, carbonato cálcico y silicatos cálcicos hidratados. El hecho que la fase mayoritaria de geles de silicato hidratado se encuentre en fase amorfa dificulta su estudio y cuantificación.

El presente trabajo pretende **determinar la fase amorfa del cemento portland** y la **variación de aquella con el tiempo**.

Para ello se estudiarán pastas de cemento portland de 7 días, 28 días y dos años de edad mediante microscopio polarizador, DRX, SEM y ESEM.

La microscopía óptica de polarización ha servido para visualizar la calcita y la presencia de opacos en menor cantidad. También es posible interpretar la presencia de fase amorfa, pero el tamaño de grano tan pequeño de la muestra y la limitación del alcance del microscopio utilizado no permite su determinación.

Se puede afirmar la disminución de micro-porosidad con el tiempo debido al aumento de la cantidad de la fase amorfa y de la calcita.

La difracción de rayos X ha permitido la identificación de fases secundarias Calcita, Portlandita y Ettringita en pastas de 7 y 28 días de edad y Calcita, Portlandita, Vaterita y Aragonita en pastas de 2 años de edad. Pero también se han encontrado fases primarias de Larnita, Hatrurita y Brownmillerita en pastas de 7 días de edad y Larnita en pastas de 28 días y 2 años de edad.