

# Resistencia química del hormigón

## VI.-Acción del agua de mar artificial que fluye a través de un lecho de mortero fabricado con un cemento portland de alta resistencia inicial

ROSARIO DIAZ-MORA, JOSE LUIS SAGRERA-MORENO y DEMETRIO GASPÁR-TEBAR  
I.E.T.c.c.

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de un cemento portland de alta resistencia inicial (P-550-ARI), objeto de otras publicaciones, cuando se somete a la acción del agua de mar artificial (ASTM D 1141-75), que atraviesa un lecho de mortero (1:3) hecho con el mencionado cemento, determinando, en esta etapa previa, la variación de la concentración de los iones Ca (II), Mg (II) y SO<sub>4</sub> (II) tanto del agua de mar artificial como de la fracción enriquecida (pasta de cemento hidratado-atacado) extraída del lecho y, además, Cl (I) del agua de mar artificial.

### 1. INTRODUCCION

En otras publicaciones (1) a (4) se ha dado cuenta de los trabajos efectuados para estudiar el comportamiento de diversos cementos portland industriales de fabricación española y la influencia que ejerce la adición de distintas cantidades de una escoria vítrea a un cemento portland (2) y a otros dos cementos, P-550-ARI y P-450-Y, (3) (4) cuando los morteros (1:3) fabricados con dichos cementos o con diversas mezclas cemento/escoria se someten a la acción del agua de mar natural, para lo cual se han sumergido en dicha agua de mar series de probetas durante tiempos variables, una vez curadas, y paralelamente otras series análogas en agua potable durante los mismos períodos de tiempo. En todos estos casos se ha estudiado la evolución de las resistencias mecánicas a flexotracción, la resistencia química de los cementos y de las mezclas cemento/escoria, por el método de Koch-Steingger, la variación de la concentración iónica de los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero, así como la composición química y estructural de la fase sólida formada y las modificaciones estructurales experimentadas por las fracciones enriquecidas (cemento hidratado-atacado) extraídas de uno de los prismas de cada serie de probetas de mortero de los sistemas cemento/escoria-agua potable filtrada y cemento/escoria-agua de mar natural.

En los trabajos (5) (6) —que forman parte de otro más amplio en el que se estudia la influencia que ejercen diversas adiciones a tres cementos portland, desde un punto de vista químico-resistente, frente a la acción de distintos medios agresivos— se da cuenta de la evolución que experimenta la resistencia química por el método de Koch-Steinegger y de las variaciones de las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero (1:3) de  $1 \times 1 \times 6$  cm hechas con los dos cementos portland de (3) (4), uno de alta resistencia inicial (5) y otro resistente al yeso (6), y con cuatro mezclas cemento (1 ó 2)/escoria granulada vítrea, sumergidas en agua potable filtrada, unas series de 12 probetas, y en agua de mar artificial (ASTM D 1141-75), otras series análogas, durante 56-90-180 y 360 días, después de haberlas curado (1 día en un recinto saturado de humedad y hasta 22 días bajo agua potable filtrada).

Con el fin de contribuir al conocimiento de la resistencia química de los diversos tipos de cemento, en general, frente al agua de mar y de los métodos de ensayo que normalmente se emplean para determinar su durabilidad se estudia en este trabajo, que se ampliará y completará con otros, el comportamiento del cemento de alta resistencia inicial (cemento 1) y del cemento resistente al yeso (cemento 2), los dos de (3) (4), de (5) el primero y de (6) el segundo, con los que se han preparado sendos lechos de mortero a cuyo través se hace pasar la disolución potencialmente agresiva (agua de mar artificial), determinando en esta etapa previa la variación de la concentración iónica del medio así como de la pasta hidratada y atacada de ambos cementos y, posteriormente, en otros trabajos que están en curso y que complementarán al presente, las modificaciones estructurales experimentadas por dichos cementos, así como la variación de la concentración iónica de las disoluciones agresivas que atraviesan otros lechos de mortero.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de un cemento portland de alta resistencia inicial [P-550-ARI, designado como cemento 1 en (3) (4) (5)] con el que se ha fabricado un lecho de mortero (1:3), cuando se somete a la acción del agua de mar artificial (ASTM D 1141-75), que atraviesa dicho lecho, determinando la variación de la concentración de los iones Ca (II), Mg (II) y  $\text{SO}_4$  (II) tanto del agua de mar como de la fracción enriquecida (pasta de cemento hidratado-atacado) extraída del lecho y Cl (I), además, en el agua de mar.

### 2.1. Materiales utilizados y características

#### a) Cemento 1

##### *Características*

Se ha utilizado el cemento portland de alta resistencia inicial, cemento 1 de (3) (4) (5), que responde a la composición química y potencial calculada (Bogue), así como a las características físicas y mecánicas de la tabla 1.

En la figura 1 se encuentran los DRX del cemento anhidro y del residuo salicílico-metanol (7), para  $2\theta$  comprendidos entre  $30$  y  $35^\circ$  el primero y  $32$ - $35^\circ$  el segundo. El equipo y las condiciones de trabajo son las señaladas en (3).

El cemento 1 tiene un contenido calculado (Bogue) de  $\text{C}_3\text{A} = 9,9 \%$ , de  $\text{C}_4\text{AF} = 12,0 \%$ , siendo la suma de ambos  $21,9 \%$ , y el de  $\text{C}_3\text{S}$  ( $39,2 \%$ ) más el de  $\text{C}_2\text{S}$  ( $25,7 \%$ ) =  $64,9 \%$ ; este cemento por sus características químicas y por las resistencias mecánicas se ha calificado, de acuerdo con el Pliego RC-75 (8), como P-550-ARI.

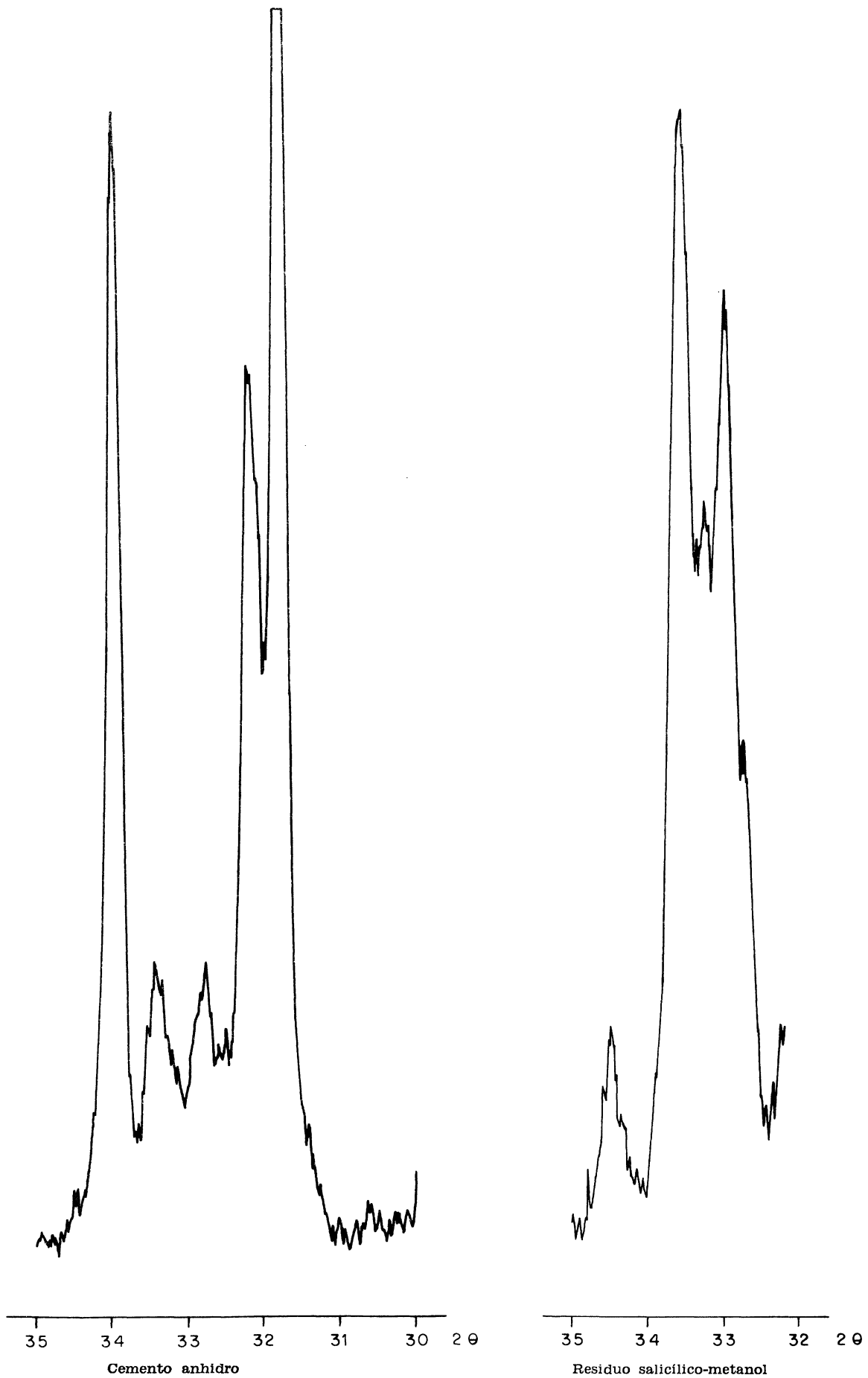
**TABLA 1**

a) *Composición química y potencial calculada (Bogue) del cemento 1: Valores expresados en % en peso, referidos a la muestra seca a 105-110°C*

| Determinaciones                                       |      | Composición potencial calculada (Bogue)               |      |
|-------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------|------|
| Pérdida por calcinación, P.F.                         | 0,4  | Silicato tricálcico C <sub>3</sub> S ... ..           | 39,2 |
| Residuo insoluble, R.I.                               | 3,1  | Silicato bicálcico, C <sub>2</sub> S ... ..           | 25,7 |
| Dióxido de silicio, SiO <sub>2</sub>                  | 19,3 | Aluminato tricálcico, C <sub>3</sub> A ... ..         | 9,9  |
| Oxido de hierro (III), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,9  | Ferrito aluminato tetracálcico, C <sub>4</sub> AF ... | 12,0 |
| Oxido de aluminio, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 6,2  | Sulfato de calcio, CaSO <sub>4</sub> ... ..           | 6,9  |
| Oxido de calcio, CaO                                  | 61,1 |                                                       |      |
| Oxido de magnesio, MgO                                | 1,5  |                                                       |      |
| Trióxido de azufre, SO <sub>3</sub>                   | 4,1  |                                                       |      |
| Suma                                                  | 99,6 |                                                       |      |
| Oxido de calcio libre, CaO libre                      | 1,0  |                                                       |      |

b) *Características físicas y mecánicas*

|                                                           |       |                    |
|-----------------------------------------------------------|-------|--------------------|
| Superficie específica (Blaine), cm <sup>2</sup> /g ... .. | 5.313 |                    |
| Peso específico, g/cm <sup>3</sup> ... ..                 | 3,11  |                    |
| Expansión en autoclave, % ... ..                          | 0,03  |                    |
| Resistencias mecánicas, kp/cm <sup>2</sup>                |       |                    |
| Flexotracción                                             |       | Compresión         |
| 2 días ... ..                                             | 59    | 2 días ... .. 331  |
| 3 días ... ..                                             | 63    | 3 días ... .. 408  |
| 7 días ... ..                                             | 70    | 7 días ... .. 499  |
| 28 días ... ..                                            | 80    | 28 días ... .. 566 |



**Fig. 1.—DRX del cemento 1 anhidro y del residuo de dicho cemento anhidro atacado con ácido salicílico-metanol.**

En los DRX de la figura 1, y de un modo especial en el difractograma correspondiente al residuo del cemento atacado con ácido salicílico-metanol, se puede apreciar que el pico del  $C_3A$  a  $2\theta = 33,15^\circ$  presenta una intensidad relativa menor que la del pico del  $C_4AF$  a  $2\theta = 33,8^\circ$  ( $34^\circ$  teóricos), como se ha señalado en (3) (5).

### Resistencia química (Koch-Steinegger)

La resistencia química del cemento 1 frente al agua de mar artificial a lo largo del tiempo (5), determinada por el método de Koch-Steinegger, se encuentra representada en la figura 2. Los valores del coeficiente de corrosión ( $R_t/R'_t$ ), en este caso, aumentan con la edad, pasando de 0,78 para 22 + 56 días a 1,03 para 22 + 360 días; el incremento experimentado es del 32 %. A 22 + 90 días y a 22 + 180 días el mencionado coeficiente es 0,79 y 0,88, respectivamente.

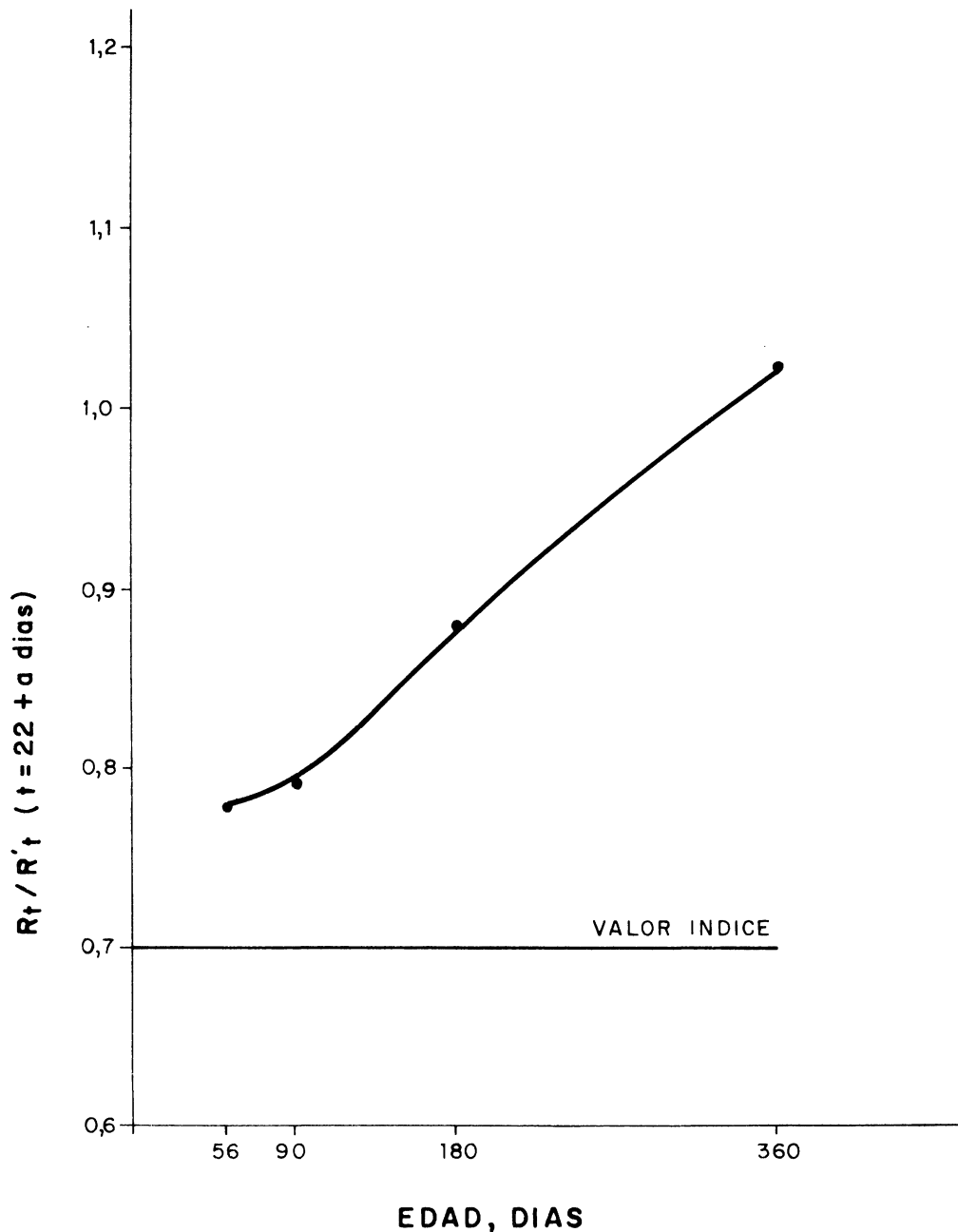


Fig. 2.—Evolución de los coeficientes de corrosión.  
(a = 56-90-180-360 días)

### Evolución de las resistencias mecánicas

Las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero (1:3) sumergidas en agua potable filtrada y en agua de mar artificial durante 56-90-180 y 360 días, después de curadas 24 horas en un recinto saturado de humedad y 21 días bajo agua potable filtrada, tomadas de "Resistencia química del hormigón. IV.—Acción del agua de mar: influencia de la adición de escoria a un cemento portland de alta resistencia inicial. Evolución de las resistencias mecánicas a flexotracción y del coeficiente de corrosión" (5), se encuentran representadas en la figura 3. Su evolución es la siguiente:

- Sistema: cemento 1 - agua potable filtrada (figura 3)

Las resistencias mecánicas a flexotracción permanecen prácticamente constantes en las tres primeras edades (22 + 56, 22 + 90 y 22 + 180 días). Los valores menores (52,0 kp/cm<sup>2</sup>) corresponden a 22 + 360 días, experimentando una disminución del 22,3 % con relación al valor alcanzado a 22 + 56 días.

- Sistema: cemento 1 - agua de mar artificial (figura 3)

Las resistencias a flexotracción están comprendidas, en las cuatro edades estudiadas, dentro del entorno 52,2 kp/cm<sup>2</sup>, para 22 + 90 días, a 58,0 kp/cm<sup>2</sup>, para 22 + 180 días.

Asignando el valor índice 100 kp/cm<sup>2</sup> a los valores correspondientes a 22 + 56 días, los de las restantes edades son 97,6-108,4 y 100,4 kp/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

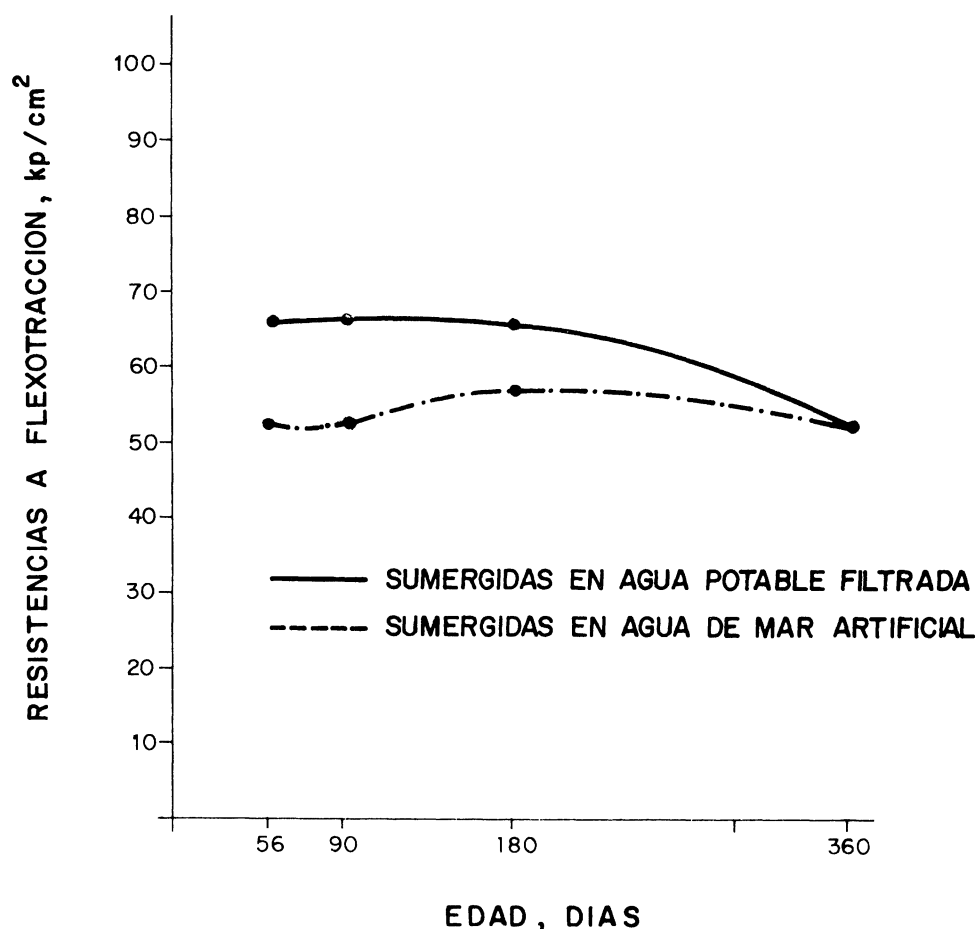


Fig. 3.—Evolución de las resistencias a flexotracción.

Las resistencias de las probetas sumergidas en agua de mar artificial son menores, en las tres primeras edades, que las de las probetas análogas sumergidas en agua potable filtrada (figura 3); la diferencia entre los valores de dichas resistencias disminuye conforme aumenta el tiempo. A la edad 22 + 360 días, los valores de las resistencias de las probetas sumergidas en agua de mar artificial (53,7 kp/cm<sup>2</sup>) son superiores a los de las conservadas en agua potable filtrada durante el mismo período de tiempo (52,0 kp/cm<sup>2</sup>).

#### **b) Arena utilizada para preparar el mortero**

Para fabricar el mortero, a partir del cual se ha preparado el lecho, se ha utilizado arena natural (Segovia) análoga a la empleada para la elaboración de los morteros normalizados (RC-75), con un contenido de SiO<sub>2</sub> superior a 99 %; el tamaño de grano está comprendido entre 1 y 1,5 mm. En síntesis, esta arena coincide con la empleada para la confección de las probetas de mortero de 1 × 1 × 6 cm para determinar la resistencia química de los cementos por el método de Koch-Steinegger (1).

En el DRX de dicha arena, figura 3 de (3), se han identificado los picos de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>.

#### **c) Agua de mar artificial**

Como agua de mar artificial se ha empleado la preparada según el punto 6 de la norma ASTM D 1141-75 (9), que se recoge en (5).

El contenido de los iones Ca (II), Mg (II), SO<sub>4</sub> (II) y Cl (I), así como el valor del pH es el siguiente:

Ca (II) = 0,521 g/l; Mg (II) = 1,347 g/l; SO<sub>4</sub> (II) = 2,928 g/l; Cl (I) = 19,585 g/l y pH = 6,5.

### **2.2. Técnica operatoria**

#### **a) Preparación del lecho de mortero**

A partir del cemento 1, objeto del presente estudio, se prepara el lecho tomando 71 gramos de cemento anhidro y 213 gramos de arena normalizada (cemento/arena = 1/3) que se amasan con 20 ml de agua potable filtrada; el sistema cemento-agua se coloca en el interior de un tubo de plástico duro de 7 cm de diámetro y 25 cm de altura, en el que se ha adaptado a uno de los orificios una placa porosa, y se compacta ligeramente hasta que alcance una altura de 7 cm. El conjunto se conserva, a continuación, durante 7 días en un recinto estanco, a 20 ± 1°C, con una humedad relativa superior al 90 %. Transcurrido este período de tiempo se cierran los extremos de dicho tubo con un dispositivo de caucho en el que se ha realizado una perforación con el fin de que pueda pasar el agresivo.

La cantidad de agua de amasado empleada corresponde a la necesaria para obtener una pasta de consistencia normal.

#### **b) Preparación de la fracción enriquecida**

A partir del lecho de mortero se ha separado, una vez secado a la temperatura ambiente en un recinto con atmósfera inerte, por disgregación mecánica y con ayuda de un tamiz de 4.900 mallas/cm<sup>2</sup> (88  $\mu$  de distancia entre hilos) la casi totalidad de la fracción correspondiente a la arena. El residuo, fracción enriquecida, está formado por la pasta de cemento hidratado-atacado, en gran parte, y por una pequeña cantidad de arena.

### c) Equipo y técnica de trabajo

#### *Equipo de trabajo*

El equipo de trabajo utilizado consta esencialmente de las siguientes partes:

- Depósito nodriza con una capacidad de 25 litros, lleno de agua de mar artificial, provisto de un grifo para graduar la salida del agua de tal forma que el caudal sea aproximadamente de una gota por minuto.
- Columna que contiene el lecho; lleva en su parte superior e inferior unos cierres de goma con un orificio en el que se introduce un tubo de conducción de la disolución potencialmente agresiva (agua de mar artificial) de tal modo que el caudal de salida sea gota a gota, para lo cual se ha graduado con dos pinzas Homann situadas a la entrada y salida del lecho.
- El depósito nodriza está unido a la columna que tiene el lecho por medio de un tubo de 1,5 cm de diámetro y la columna a un erlenmeyer, de 2 litros de capacidad, con otro tubo en donde se recoge la disolución.

#### *Técnica de trabajo*

El agua de mar artificial, preparada según se señala en el apartado 2.1., atraviesa el lecho habiéndose recogido en 12 extracciones las cantidades, parciales y acumuladas, que se señalan en la tabla 2.

TABLA 2

*Cantidad de agua de mar artificial que ha atravesado el lecho y extracciones*

| Extracción, n.º | Cantidad recogida, en litros |       |
|-----------------|------------------------------|-------|
|                 | Parcial                      | Total |
| 1.ª             | 2,19                         | 2,19  |
| 2.ª             | 0,90                         | 3,09  |
| 3.ª             | 1,72                         | 4,81  |
| 4.ª             | 1,97                         | 6,78  |
| 5.ª             | 1,27                         | 8,05  |
| 6.ª             | 0,54                         | 8,59  |
| 7.ª             | 0,97                         | 9,56  |
| 8.ª             | 1,05                         | 10,61 |
| 9.ª             | 0,60                         | 11,21 |
| 10.ª            | 0,97                         | 12,18 |
| 11.ª            | 1,50                         | 13,68 |
| 12.ª            | 0,32                         | 14,00 |
| Total 12        | 14,00                        |       |

En cada una de las distintas fracciones recogidas se ha determinado el contenido de los iones Ca (II), Mg (II), SO<sub>4</sub> (II) y Cl (I); en la fracción de cemento del lecho una vez que han pasado a su través los 14,00 litros de agua de mar artificial se ha determinado la cantidad de los iones Ca (II), Mg (II) y SO<sub>4</sub> (II).



#### **d) Determinación del contenido de los iones Ca (II), Mg (II), SO<sub>4</sub> (II) y Cl (I) en el agua de mar artificial**

El contenido de los iones Ca (II) y Mg (II) en el agua de mar artificial se ha determinado por complexometría con EDTA; el de SO<sub>4</sub> (II) gravimétricamente al estado de BaSO<sub>4</sub> y el de Cl (I) volumétricamente por el método de Mohr.

#### **e) Determinación de las características del cemento 1**

Las características químicas, físicas y mecánicas del cemento anhidro, así como el contenido de Ca (II), Mg (II) y SO<sub>4</sub> (II) de la fracción enriquecida, una vez puesta en disolución por ataque con HCl diluido, eliminado y purificado el SiO<sub>2</sub>, se han determinado de acuerdo con las técnicas descritas en el Pliego RC-75 (8).

### **3. RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **3.1. Variación del contenido de los iones Cl (I) y SO<sub>4</sub> (II)**

##### **a) Estudio de los valores analíticos**

En las figuras 4 y 5 se han representado en abscisas las extracciones (volumen extraído en litros y número de extracción) y en ordenadas los equivalentes —parciales y acumulados, respectivamente— de los iones Cl (I) y SO<sub>4</sub> (II) presentes en el agua de mar que ha atravesado el lecho, en donde puede observarse que el número de equivalentes/litro de dichos iones (figura 4) presentes en la disolución correspondiente a cada extracción, permanece prácticamente constante. Su valor está comprendido entre  $55,7 \times 10^{-2}$  y  $56,5 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro, para los iones Cl (I) y entre  $5,2 \times 10^{-2}$  y  $5,8 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro para los iones SO<sub>4</sub> (II).

El contenido de iones Cl (I) en el agua de mar artificial es de 19,585 gramos/litro ( $55,3 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro) lo que hace que en los 14 litros existan 274,19 gramos  $\langle \rangle$  7,735 equivalentes.

En principio se considera, según los resultados anteriores, que los iones Cl (I) no son retenidos por el lecho, ya que la concentración inicial que existe en el agua de mar es prácticamente análoga a la que corresponde a cada una de las extracciones y que la cantidad total, determinada experimentalmente, es (279,44 g  $\langle \rangle$  7,883 equivalentes) del mismo orden que la de los 14 l del agua de mar (274,19 g  $\langle \rangle$  7,735 equivalentes).

El contenido de iones SO<sub>4</sub> (II) en el agua de mar artificial es de 2,928 g/l que corresponden a  $61 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro; sin embargo, el contenido de dichos iones sulfato en las distintas extracciones está comprendido entre  $5,2 \times 10^{-2}$  y  $5,8 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro, cantidad que es ligeramente inferior a la del agua de mar. La cantidad total de SO<sub>4</sub> (II), una vez que el agua ha atravesado el lecho, es 37,09 g  $\langle \rangle$   $77,2 \times 10^{-2}$  equivalentes y la de los 14 litros de la mencionada agua antes de pasar por el lecho es 40,99 g  $\langle \rangle$   $85,4 \times 10^{-2}$  equivalentes habiendo experimentado una disminución de 3,99 g  $\langle \rangle$   $8,2 \times 10^{-2}$  equivalentes.

En la figura 5 se han representado en abscisas las extracciones (volumen extraído y número de la extracción) y en ordenadas los equivalentes totales de los iones Cl (I) y SO<sub>4</sub> (II) presentes en el agua de mar artificial una vez que ha atravesado el lecho.

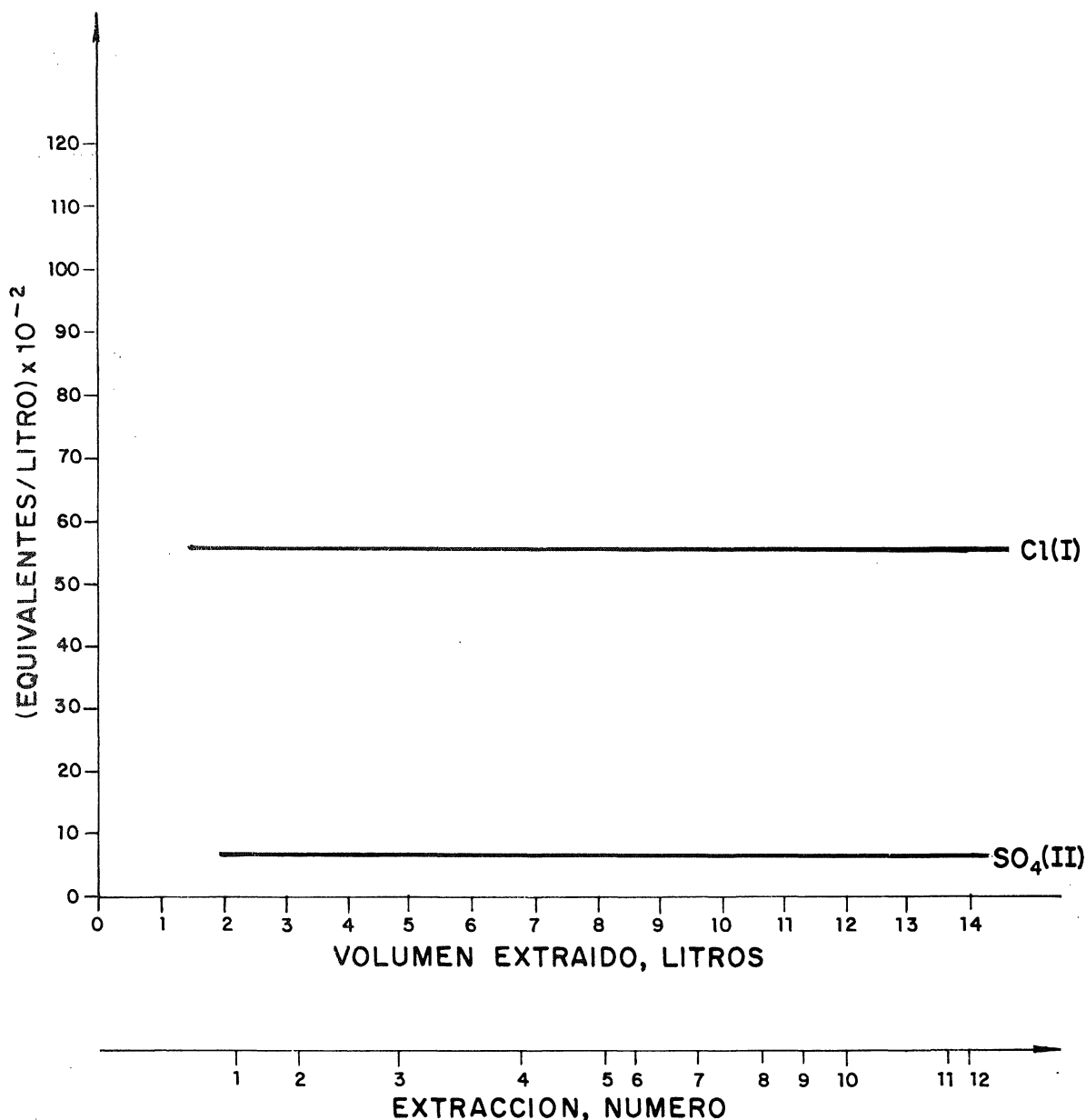


Fig. 4.—Evolución del contenido (parcial) de Cl (I) y de SO<sub>4</sub> (II).

En dicha figura puede apreciarse que mientras el contenido de SO<sub>4</sub> (II) en la disolución, experimenta un ligero aumento conforme se incrementa el volumen extraído, menor que el teórico, o lo que es lo mismo, que la cantidad de dicho ion disminuye ligeramente, el de Cl (I) sufre un incremento considerable; hechos que están de acuerdo con el contenido de dichos iones en el agua de mar y con la posible formación de ettringita en la pasta de cemento, como se señala más adelante y como se ha probado experimentalmente en otros trabajos.

#### b) Balance iónico

En la tabla 3 figura el contenido de iones Cl (I) y SO<sub>4</sub> (II) que existe en el cemento y en los 14 litros de agua de mar artificial antes de pasar por el lecho. En la tabla 4 se señala la cantidad de iones SO<sub>4</sub> (II) en el cemento, una vez que han pasado los 14 litros de agua de mar artificial, asimismo se incluyen en las tablas mencionadas los contenidos de ambos iones en el agua de mar artificial antes y después de pasar por el lecho.

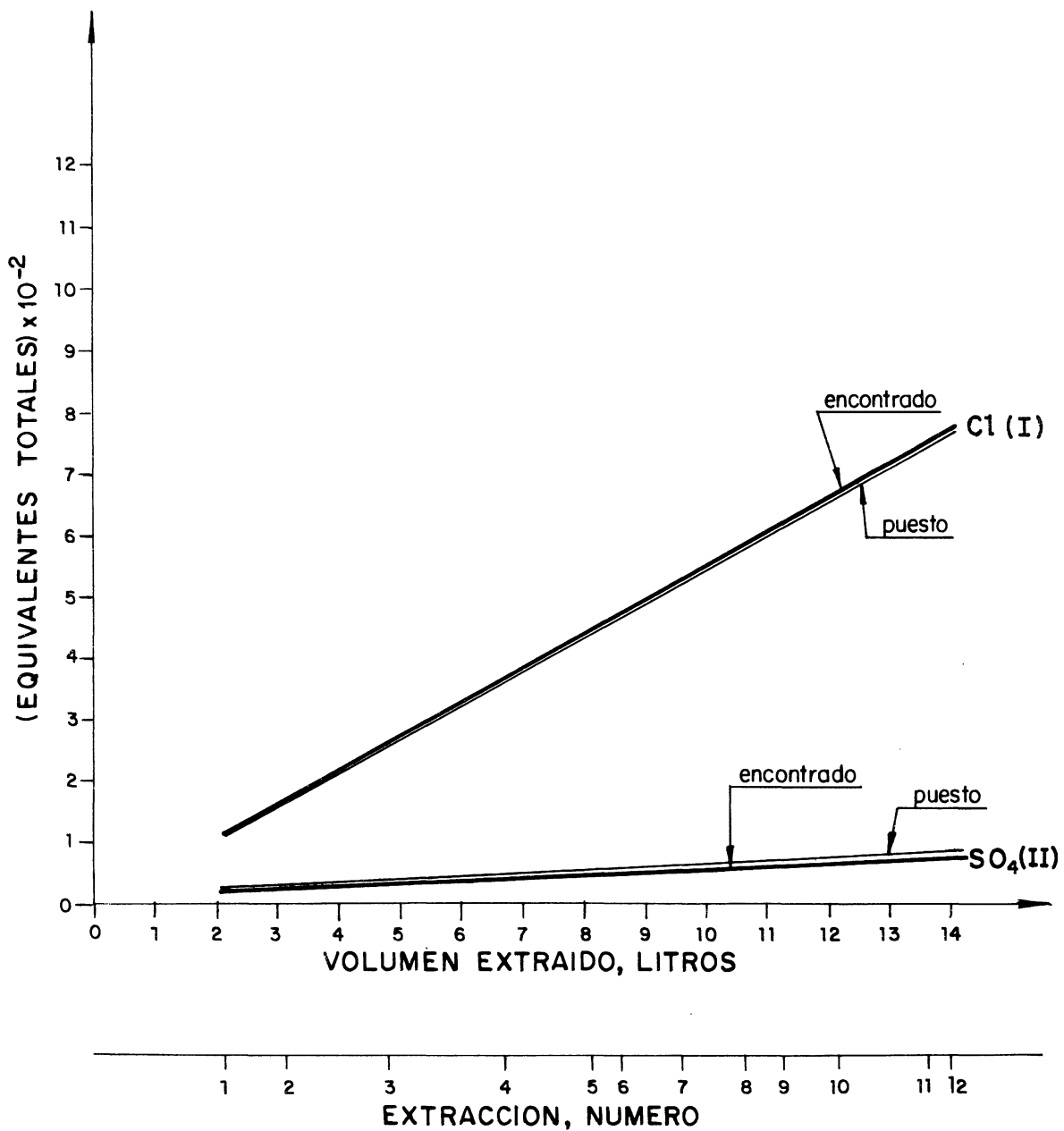


Fig. 5.—Evolución del contenido (acumulado) de Cl (I) y de SO<sub>4</sub> (II).

TABLA 3

Sistema: cemento 1 - agua de mar artificial

Cantidades de Cl (I) y de SO<sub>4</sub> (II) presentes en los componentes (iniciales)

| Componentes            | Cl (I)   | SO <sub>4</sub> (II) |
|------------------------|----------|----------------------|
| Cemento (71 g)         | n.d.     | 3,49 g               |
| Agua de mar (14 l)     | 274,19 g | 40,99 g              |
| Suma                   | 274,19 g | 44,48 g              |
| Equivalentes           | 7,735    | 1,079                |
| n.d. = no determinado. |          |                      |

En ambas tablas se puede observar que el contenido de iones Cl (I) es prácticamente el mismo, tanto en los 14 litros de agua de mar artificial antes de pasar por el lecho, como una vez que han pasado por dicho lecho; sin embargo, el contenido de iones SO<sub>4</sub> (II) varía tanto en el cemento como en el agua de mar artificial (una vez que ha atravesado el lecho) de tal modo que mientras que en el cemento se ha incrementado su contenido (3,07 g <> 6,39 × 10<sup>-2</sup> equivalentes), pasando de 3,9 g a 6,56 g, en los 14 litros de agua de mar artificial ha disminuido (3,90 g <> 8,12 × 10<sup>-2</sup> equivalentes), pasando de 40,99 g a 37,09 g. Esta disminución es prácticamente la correspondiente al aumento que ha experimentado el cemento.

TABLA 4

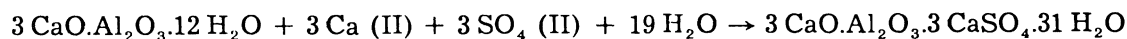
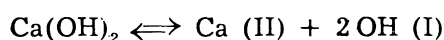
Sistema: cemento 1 - agua de mar artificial

Cantidades de Cl (I) y de SO<sub>4</sub> (II) presentes en los componentes finales

| Componentes            | Cl (I)   | SO <sub>4</sub> (II) |
|------------------------|----------|----------------------|
| Cemento (71 g)         | n.d.     | 6,56 g               |
| Agua de mar (14 l)     | 279,44 g | 37,09 g              |
| Suma                   | 279,44 g | 43,65 g              |
| Equivalentes           | 7,883    | 0,909                |
| n.d. = no determinado. |          |                      |

### c) Interpretación de resultados

Se considera que el incremento de SO<sub>4</sub> (II) en la fracción enriquecida del cemento hidratado se debe a la formación de ettringita (trisulfato de calcio, monoaluminato de calcio hidratado), como se ha puesto de manifiesto en otros trabajos hechos con este cemento (6), por reacción del sulfato de calcio con el aluminato de calcio hidratado del cemento, según:



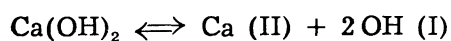
Además, a veces, también se forma CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O por reacción de los iones SO<sub>4</sub> (II) presentes en el agua de mar y el Ca (II) procedente, fundamentalmente, del Ca(OH)<sub>2</sub> formado en las reacciones de hidratación del cemento.

## 3.2. Variación del contenido de los iones Ca (II) y Mg (II)

### a) Estudio de los valores analíticos

En las figuras 6 y 7 se han representado en abscisas las extracciones (volumen extraído y número de la extracción) y en ordenadas las cantidades de Ca (II) y de Mg (II) presentes en cada extracción expresadas en equivalentes/litro, en la primera, y equivalentes totales (acumulados) de dichas extracciones, en la segunda. La cantidad de Ca (II) presente en el agua de mar artificial, antes de atravesar el lecho (0,521 g/l <> 2,6 × 10<sup>-2</sup> equivalentes/litro), se incrementa cuando atraviesa el lecho debido a la solubilidad del Ca(OH)<sub>2</sub>

que existe en la pasta de cemento hidratado procedente de las reacciones de hidratación según:



El incremento de Ca (II), tabla 6, en la primera extracción es de  $7,7 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro, este incremento disminuye exponencialmente conforme aumenta la cantidad de agua de mar que ha atravesado el lecho; así, en la primera extracción la cantidad de Ca (II) extraída ( $10,3 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro) es cuatro veces la del agua de mar original ( $2,6 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro) y en la última extracción es del mismo orden ( $2,5 \times 10^{-2}$  equivalentes), (tabla 5).

Por el contrario, el contenido de Mg (II) del agua de mar artificial ( $1,347 \text{ g/l} \ll 11,1 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro) disminuye cuando atraviesa el lecho; esta disminución es mayor en la primera extracción, en la que prácticamente el Mg (II) ha sido retenido por el lecho (tabla 6) y menor en las restantes, llegando a ser nula en la última.

En la figura 6 puede observarse que, además de ser exponencial la disminución de Mg (II), existe una dependencia en la evolución de la concentración de los iones Ca (II) y

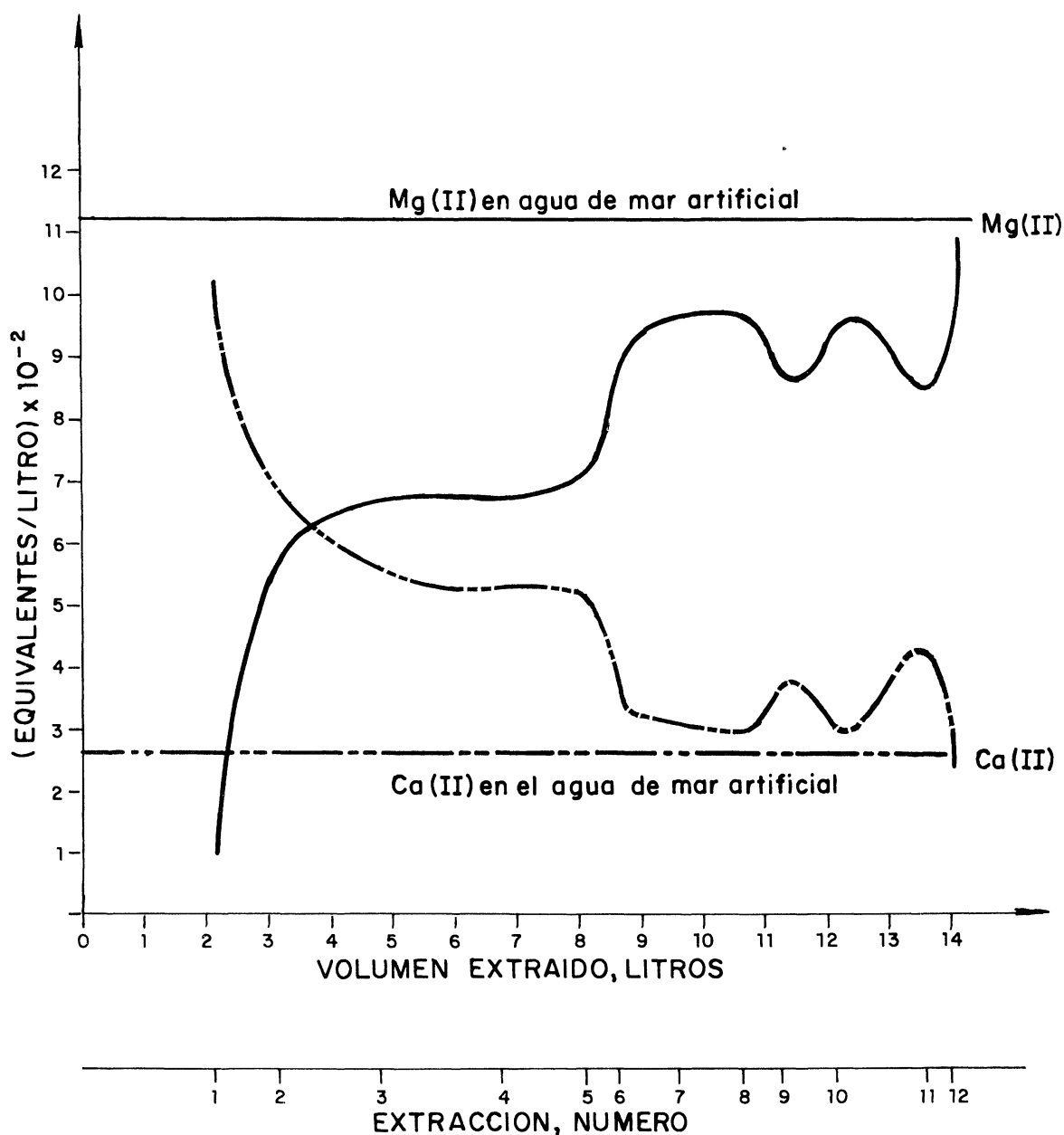


Fig. 6.—Evolución del contenido (parcial) de Ca (II) y de Mg (II).

Mg (II) y que el hábito de las gráficas correspondientes a estos iones es simétrico, existiendo un punto de corte situado entre las extracciones 2 y 3, que corresponde a 3,6 litros, en donde se han puesto en juego  $6,2 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro de ambos iones; es decir, el Mg (II) ha disminuido  $4,9 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro y el Ca (II) se ha incrementado  $3,6 \times 10^{-2}$  equivalentes/litro.

La cantidad total de equivalentes/litro de Ca (II) y de Mg (II) en el agua de mar artificial original es:

$$\Sigma \text{ equivalentes/litro} = \text{Ca (II), equivalentes/litro} + \text{Mg (II), equivalentes/litro} = (2,6 \times 10^{-2} + 11,1 \times 10^{-2}) \text{ equivalentes/litro} = 13,7 \times 10^{-2} \text{ equivalentes/litro.}$$

Esta cantidad es ligeramente superior que la correspondiente a las distintas extracciones, excepto en las dos últimas que es del mismo orden (tabla 5).

T A B L A 5

*Sistema: cemento 1 - agua de mar artificial*

*Agua de mar artificial. Cantidad, en equivalentes/litro, de Ca (II) y de Mg (II)*

| Extracción | Ca (II) + Mg (II), equivalentes/litro                             |
|------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1          | $10,3 \times 10^{-2} + 1,04 \times 10^{-2} = 11,3 \times 10^{-2}$ |
| 2          | $6,7 \times 10^{-2} + 5,8 \times 10^{-2} = 12,5 \times 10^{-2}$   |
| 3          | $5,6 \times 10^{-2} + 6,8 \times 10^{-2} = 12,4 \times 10^{-2}$   |
| 4          | $5,5 \times 10^{-2} + 6,8 \times 10^{-2} = 12,3 \times 10^{-2}$   |
| 5          | $5,3 \times 10^{-2} + 7,2 \times 10^{-2} = 12,5 \times 10^{-2}$   |
| 6          | $3,3 \times 10^{-2} + 9,2 \times 10^{-2} = 12,5 \times 10^{-2}$   |
| 7          | $3,2 \times 10^{-2} + 9,7 \times 10^{-2} = 12,9 \times 10^{-2}$   |
| 8          | $2,9 \times 10^{-2} + 9,6 \times 10^{-2} = 12,5 \times 10^{-2}$   |
| 9          | $4,0 \times 10^{-2} + 8,6 \times 10^{-2} = 12,6 \times 10^{-2}$   |
| 10         | $3,0 \times 10^{-2} + 9,7 \times 10^{-2} = 12,7 \times 10^{-2}$   |
| 11         | $4,5 \times 10^{-2} + 8,6 \times 10^{-2} = 13,1 \times 10^{-2}$   |
| 12         | $2,5 \times 10^{-2} + 11,0 \times 10^{-2} = 13,5 \times 10^{-2}$  |

La evolución del contenido de Ca (II) y de Mg (II) en cada extracción es la que figura en la tabla 6, en donde se ha incluido el incremento de Ca (II) y la disminución de Mg (II), en equivalentes/litro, que ha experimentado la disolución (agua de mar artificial) correspondiente a cada extracción. El incremento de Ca (II) y la disminución de Mg (II) siguen una variación exponencial, como se ha señalado, conforme el lecho es atravesado por el agua de mar, de tal modo que las cantidades de Ca (II) extraídas y de Mg (II) retenidas disminuyen progresivamente; fenómeno que también se refleja en la figura 6.

TABLA 6

Sistema: cemento 1 - agua de mar artificial

Evolución del (incrementos/disminuciones) contenido de Ca (II) y de Mg (II)

| Extracción | (equivalentes/litro) $\times 10^{-2}$ |                  |
|------------|---------------------------------------|------------------|
|            | $\Delta$ Ca (II)                      | $\Delta$ Mg (II) |
| 1          | + 7,7                                 | — 10,1           |
| 2          | + 4,1                                 | — 5,3            |
| 3          | + 3,0                                 | — 4,3            |
| 4          | + 2,9                                 | — 4,3            |
| 5          | + 2,7                                 | — 3,9            |
| 6          | + 0,7                                 | — 1,9            |
| 7          | + 0,6                                 | — 1,4            |
| 8          | + 0,3                                 | — 1,5            |
| 9          | + 1,4                                 | — 2,5            |
| 10         | + 0,4                                 | — 1,4            |
| 11         | + 1,9                                 | — 2,5            |
| 12         | — 0,1                                 | — 0,1            |

En la figura 7 se han representado las gráficas correspondientes a los equivalentes totales de Ca (II) y de Mg (II) que existen en el agua de mar artificial, así como los extraídos de Ca (II) y desaparecidos de Mg (II).

La gráfica correspondiente a los equivalentes totales extraídos de Ca (II) presenta dos tramos: el primero comprende desde la primera extracción (2,19 l) hasta la 4.<sup>a</sup> - 5.<sup>a</sup> extracción (7,5 l) y el segundo desde esta extracción hasta la última (14 l). La pendiente del primer tramo es análoga a la de la gráfica del Ca (II) total presente en el agua de mar, antes de pasar por el lecho, y la del segundo menor, de tal modo que en las últimas extracciones la cantidad de Ca (II) arrastrada es menor de  $0,05 \times 10^{-2}$  equivalentes, mientras que en el primer tramo es de  $10 \times 10^{-2}$  a  $25 \times 10^{-2}$  equivalentes.

La gráfica del Mg (II) desaparecido presenta también dos tramos. El primero, de menor pendiente que la de la gráfica del Mg (II) total presente en el agua de mar antes de pasar por el lecho, comprende desde la primera extracción, que ha cedido prácticamente todo el Mg (II) hasta la 4.<sup>a</sup>-5.<sup>a</sup> extracción (7,5 l) en la que ha cedido del 40 al 50 %. El segundo tramo de menor pendiente que el anterior, en el cual conforme se incrementa el volumen de disolución que ha atravesado el lecho disminuye la cantidad de Mg (II) eliminado.

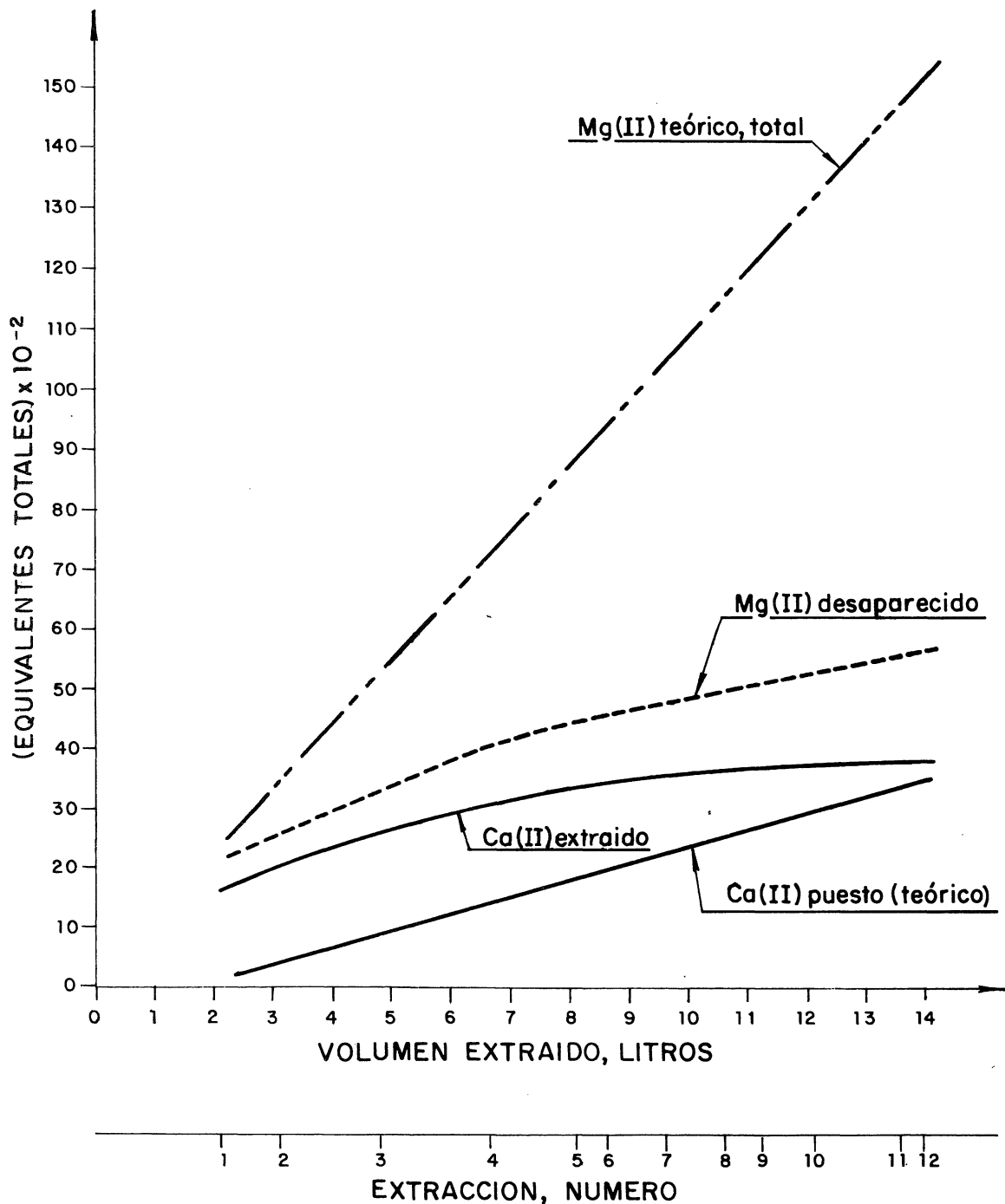


Fig. 7.—Evolución del contenido (acumulado) de Ca (II) y de Mg (II).

### b) Balance iónico

En ambas tablas se puede observar que la cantidad de Ca (II) presente en el cemento 71 gramos de cemento anhidro y en los 14 litros de agua de mar artificial antes de pasar por el lecho y una vez que dicha agua ha pasado por el mismo.

En ambas tablas se puede observar que la cantidad de Ca (II) presente en el cemento del lecho (30,99 g), antes de pasar el agua de mar artificial, ha disminuido 8,04 g  $\langle \rangle$   $\langle \rangle$   $40,1 \times 10^{-2}$  equivalentes, es decir el 26 %, una vez que los 14 litros de dicha agua han atravesado el mismo, y que la correspondiente al agua de mar artificial (7,29 g) se ha in-



crementado  $8,11 \text{ g} \langle \rangle 40,5 \times 10^{-2}$  equivalentes, es decir el 111 %, siendo el contenido total del sistema inicial  $38,28 \text{ g} \langle \rangle 1,910$  equivalentes, análogo al del sistema final  $38,35 \text{ gramos} \langle \rangle 1,914$  equivalentes.

T A B L A 7

*Sistema: cemento 1 - agua de mar artificial*

*Cantidades de Ca (II) y de Mg (II) presentes en los componentes (iniciales)*

| Componentes        | Ca (II) | Mg (II) |
|--------------------|---------|---------|
| Cemento (71 g)     | 30,99 g | 0,62 g  |
| Agua de mar (14 l) | 7,29 g  | 18,86 g |
| Suma               | 38,28 g | 19,48 g |
| Equivalentes       | 1,910   | 1,603   |

T A B L A 8

*Sistema: cemento 1 - agua de mar artificial*

*Cantidades de Ca (II) y de Mg (II) presentes en los componentes (finales)*

| Componentes        | Ca (II) | Mg (II) |
|--------------------|---------|---------|
| Cemento (71 g)     | 22,95 g | 7,77 g  |
| Agua de mar (14 l) | 15,40 g | 11,78 g |
| Suma               | 38,35 g | 19,55 g |
| Equivalentes       | 1,914   | 1,608   |

Por el contrario, el contenido de Mg (II) del cemento (0,62 g), antes de pasar el agua de mar artificial, se ha incrementado  $7,15 \text{ g} \langle \rangle 58,8 \times 10^{-2}$  equivalentes una vez que los 14 litros de dicha agua han atravesado el mismo, y del agua de mar artificial inicial (18,86 g) ha disminuido  $7,08 \text{ g} \langle \rangle 58,2 \times 10^{-2}$  equivalentes, es decir el 37,5 %. El contenido total en ambos casos es del mismo orden:  $19,48 \text{ g} \langle \rangle 1,603$  equivalentes, para el estado inicial y  $19,55 \text{ g} \langle \rangle 1,608$  equivalentes para el final.

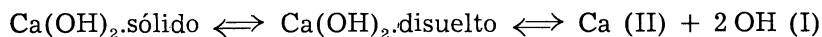
### c) Interpretación de resultados

A la vista de los resultados obtenidos se considera que en el sistema estudiado:

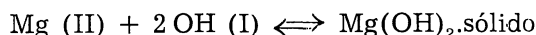
cemento 1 - agua de mar artificial

existe un proceso químico en el que, entre otros fenómenos, se produce un intercambio

de los iones Ca (II) procedentes, fundamentalmente, de los productos de hidratación del cemento y el Mg (II) presente en el agua de mar artificial. Así el Ca(OH)<sub>2</sub> sólido, que existe en la fracción del cemento hidratado, cuando se encuentra en presencia del agua de mar artificial se disuelve según:



y los iones Mg (II) del agua de mar reaccionan, en el propio lecho, con los iones OH (I) procedentes del Ca(OH)<sub>2</sub>, de acuerdo con el equilibrio:



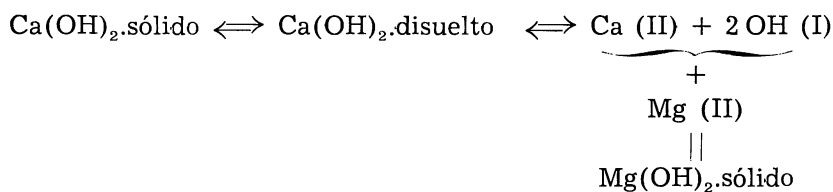
dando Mg(OH)<sub>2</sub> sólido, ya que:

$$P_s [\text{Mg(OH)}_2] = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$P'_s [\text{Ca(OH)}_2] = 5,5 \times 10^{-6}$$

Al ser  $P_s [\text{Mg(OH)}_2] < P'_s [\text{Ca(OH)}_2]$  se produce la precipitación del hidróxido de magnesio.

La solubilidad del Ca(OH)<sub>2</sub> en agua —1,230 g/l, a 20°C (10)— se ve influenciada, en el agua de mar, por la presencia de otros iones no comunes (efecto salino) procedentes de electrolitos fuertes, como son: Na (I), K (I), Cl (I), etc. presentes en dicha agua de mar artificial, con los que no se producen reacciones y, además, por la de otros iones no comunes que pueden dar compuestos más estables que el Ca(OH)<sub>2</sub> sólido, como sucede con el Mg (II) al tener el medio un pH básico fuerte, dando lugar a los siguientes equilibrios:



en virtud de los cuales tiene lugar la formación y precipitación del Mg(OH)<sub>2</sub> sólido, de tal modo que por cada equivalente que desaparece de Mg (II) en el agua de mar artificial, aparece otro de Ca (II). La formación de Mg(OH)<sub>2</sub> sólido (brucita) se ha puesto de manifiesto, por DRX, en la fracción enriquecida extraída de probetas de mortero (1:3) hechas, teóricamente, con el mismo cemento 1, sumergidas en agua de mar natural durante períodos variables de tiempo (4).

#### 4. CONCLUSIONES

##### Primera

La composición química del agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) que atraviesa un lecho de mortero (1:3), fabricado con un cemento portland de alta resistencia inicial (P-550-ARI), experimenta cambios dignos de consideración, que afectan principalmente al contenido de Ca (II), Mg (II) y SO<sub>4</sub> (II).

##### Segunda

El contenido de Cl (I) en cada extracción, correspondiente al agua de mar artificial, que

ha atravesado el lecho permanece prácticamente constante; sin embargo, la de  $\text{SO}_4$  (II) experimenta pequeñas variaciones (disminuye ligeramente).

### **Tercera**

Los contenidos de Ca (II) y de Mg (II) del agua de mar artificial, que atraviesa dicho lecho de mortero, experimentan modificaciones importantes. Mientras que las concentraciones de Ca (II) aumentan, las de Mg (II) disminuyen, existiendo una dependencia en la variación de ambas.

La evolución del contenido de dichos iones, en cada extracción, es exponencial, presentando las gráficas correspondientes un punto de corte; además, son simétricas con relación al eje horizontal que pasa por dicho punto de corte.

### **Cuarta**

Se ha probado que la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado), extraída del lecho de mortero (1:3) por el que han pasado 14 l de agua de mar artificial, ha experimentado un incremento del ion  $\text{SO}_4$  (II) que, prácticamente, corresponde a la disminución del mismo en el agua de mar artificial.

Así mismo, se ha probado que los contenidos de Ca (II) y de Mg (II) de la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado) experimenta una disminución, el primero, y un incremento, el segundo, de la misma magnitud que la que ha tenido lugar en el agua de mar artificial.

## **5. BIBLIOGRAFIA**

- (1) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 168, 33-60, (1977).
- (2) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 169, 29-48, (1979).
- (3) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 174, 43-70, (1979).
- (4) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 176, 49-77, (1979).
- (5) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 178, 17-38, (1980).
- (6) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 179, 59-79, (1980).
- (7) TAKASHIMA, S. and AMANO, F.: Rev. of the Fourteenth Gen. Meet.; Tokyo may, (1960), págs. 12-22.
- (8) Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos, 1975 (RC-75): MOP, Servicio de Publicaciones. Madrid, 1975.
- (9) ASTM D 1141-75: Standard Specification for Substitute Ocean Water. 1978 Annual Book of ASTM Standards; Part 31, págs. 909-911.
- (10) BICZOK, I.: *Corrosión y Protección del Hormigón*. Edit. Urmo; Bilbao, 1972, pág. 211.

## **RECONOCIMIENTO**

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