

Resistencia química del hormigón

VII.- Acción del agua de mar artificial que fluye a través de un lecho de mortero fabricado con un cemento portland resistente al yeso

DEMETRIO GASPAR-TEBAR, JOSE LUIS SAGRERA-MORENO y ROSARIO DIAZ-MORA
IETec

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de un cemento portland resistente al yeso (P-450-Y), 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) fabricado con el mencionado cemento, determinando, en esta etapa previa, la variación de la concentración de los iones Ca (II), Mg (II) y SO₄ (II) tanto del agua de mar artificial como de la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado) extraída del lecho y, además, la del ion Cl (I) en el agua de mar artificial.

1. INTRODUCCION

En una publicación anterior (1) se dio cuenta de los trabajos efectuados para estudiar el comportamiento de un cemento portland de altas resistencias iniciales (P-550-ARI), designado como cemento 1 en (1) (2) (3), cuando 14 litros de agua de mar artificial ASTM D 1141-75 (4) atraviesan un lecho de mortero (1:3) fabricado con dicho cemento 1, determinando la variación de la concentración de Ca (II), Mg (II) y SO₄ (II) tanto de dicha agua de mar artificial como de la fracción enriquecida (pasta de cemento hidratado-atacado) extraída del mencionado lecho de mortero y la de Cl (I) de la mencionada agua de mar.

En otros trabajos (3) (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 de su comportamiento químico-resistente frente a la acción de diversos 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 × 1 × 6 cm [hechas con el cemento portland de alta resistencia inicial, cemento 1 de (1) (2) (3), con el cemento portland resistente al yeso, cemento 2 de (2) (5), y con el cemento portland, cemento 3 de (6), y con cuatro mezclas de cemento (1-2 ó 3)/escoria granulada vítrea] sumergidas en agua potable filtrada,

unas series de 12 probetas, y en agua de mar artificial, otras series análogas, durante cuatro edades (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, como se señaló en (1), 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, como se indicó en (1), se estudia en este trabajo, continuación de (1), el comportamiento de un cemento portland resistente al yeso (P-450-Y), designado como cemento 2 en (2) (5), frente al agua de mar artificial (ASTM D 1141-75), con el que se ha preparado un lecho de mortero (1:3) a cuyo través se hace pasar la mencionada agua de mar artificial, determinando la variación de la concentración de Ca (II), Mg (II), SO_4 (II) y Cl (I) del agua de mar artificial, antes y después de pasar por el lecho, y de Ca (II), Mg (II) y SO_4 (II) en la fracción enriquecida (pasta de cemento hidratado-atacado) extraída del lecho. Estos trabajos se complementarán y ampliarán con otros que están en curso y de los que en su momento, se dará cuenta.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de un cemento portland resistente al yeso [P-450-Y, designado como cemento 2 en (2) (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 SO_4 (II) tanto del agua de mar artificial como de la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado) extraída del lecho y, además, la del ion Cl (I) en el agua de mar artificial, antes y después de pasar por el mismo.

2.1. Materiales utilizados y características

a) Cemento 2

Se ha utilizado el cemento portland industrial resistente al yeso, cemento 2 de (2) (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 2 anhidro y del residuo del cemento en salicílico-metanol (7), para 2θ comprendidos entre 30 y 35° , el primero, y $32-35^\circ$, el segundo. El equipo y las condiciones de trabajo son las señaladas en (2).

El cemento 2 tiene un contenido, calculado (Bogue), nulo de C_3A y del 10,8 % de C_4AF , la suma de ambos es 10,8 %; el de C_3S (75,6 %) más el de C_2S (6,1 %) es 81,7 %. Este cemento 2 por sus características químicas y por las resistencias mecánicas se ha calificado, de acuerdo con el Pliego RC-75 (8), como P-450-Y.

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 la intensidad del pico del C_3A a $2\theta = 33,15^\circ$ es ligeramente inferior que la del pico del C_4AF a $2\theta = 33,8^\circ$ (34° teóricos) y la de ambos menor que las correspondientes a los mismos picos del DRX del cemento 1 (1) (2). Por otra parte, aparece en el DRX del cemento 2 un pico claramente diferenciado a $2\theta = 32,90^\circ$; pico que no se ha detectado en el DRX del residuo salicílico-metanol del cemento 1.

TABLA 1

a) *Composición química y potencial calculada (Bogue) del cemento 2. Valores expresados en % en peso, referidos a la muestra seca a 105°-110°C*

Determinaciones		Composición potencial calculada (Bogue)	
Pérdida por calcinación, P.F.	1,1	Silicato tricálcico, C ₃ S	75,6
Residuo insoluble, R.I.	0,2	Silicato bicálcico, C ₂ S	6,1
Dióxido de silicio, SiO ₂	22,0	Aluminato tricálcico, C ₃ A	0,0
Oxido de hierro (III), Fe ₂ O ₃	4,1	Ferrito aluminato tetracálcico, C ₄ AF ...	10,8
Oxido de aluminio, Al ₂ O ₃	1,8	Sulfato de calcio, CaSO ₄	3,9
Oxido de calcio, CaO	67,9		
Oxido de magnesio, MgO	0,5		
Trióxido de azufre, SO ₃	2,3		
Suma	99,9		
Oxido de calcio libre, CaO libre	1,8		

b) *Características físicas y mecánicas del cemento 2*

Superficie específica (Blaine), cm ² /g	3.553
Peso específico, g/cm ³	3,12
Expansión en autoclave, %	0,02
Resistencias mecánicas, kp/cm ²	
Flexotracción	
2 días	36
3 días	52
7 días	73
28 días	83
Compresión	
2 días	203
3 días	285
7 días	473
28 días	542

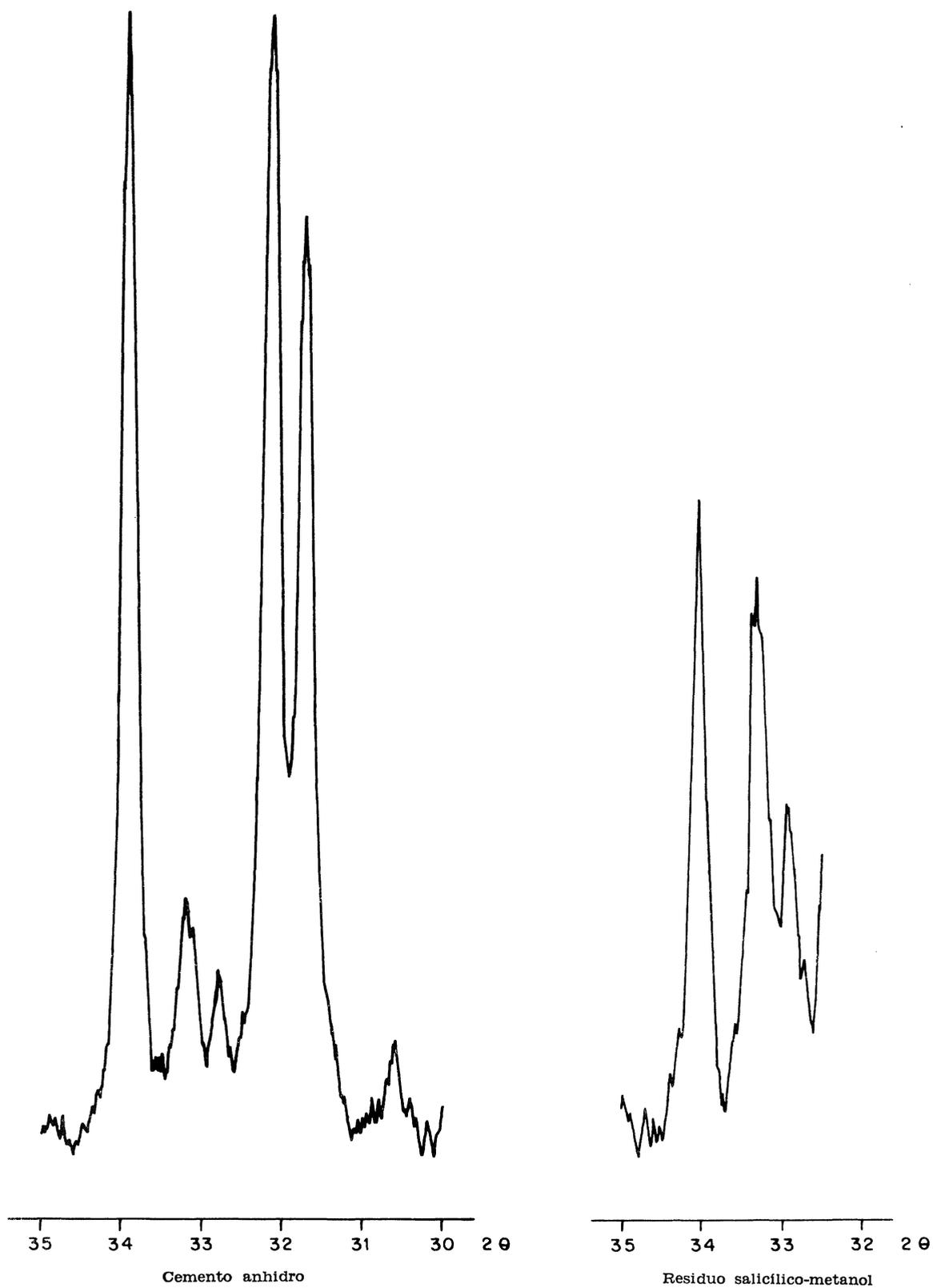


Fig. 1.—DRX del cemento 2 anhidro y del residuo de dicho cemento anhidro atacado con ácido salicílico-metanol.

Resistencia química (Koch-Steinegger)

La resistencia química del cemento 2 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 0,81, para 22 + 56 días, a 0,97, para 22 + 360 días; el incremento experimentado es de 19,8 %. A 22 + 90 días y a 22 + 180 días el mencionado coeficiente de corrosión es 0,85 y 0,88, respectivamente.

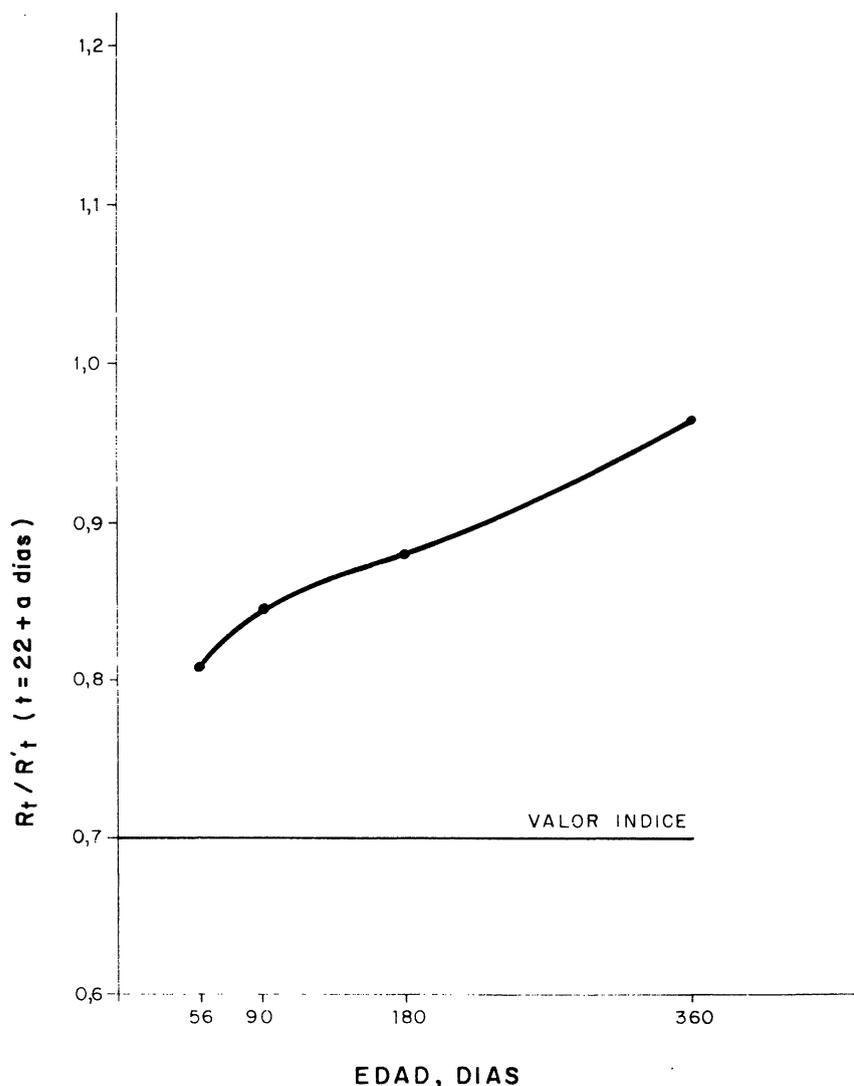


Fig. 2.—Evolución de los coeficientes de corrosión.

(a = 56-90-180-360 días)

Resistencias mecánicas a flexotracción

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. V.-Acción del agua de mar artificial: influencia de la adición de escoria a un cemento portland resistente al yeso. 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 2 - agua potable filtrada (figura 3)

Las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero sumergidas en agua potable filtrada durante 56 - 90 y 180 días se encuentran comprendidas en el entorno 61,3 kp/cm² y 66,1 kp/cm², experimentando dichas resistencias, a la edad de 22 + 360 días (56,8 kp/cm²) un descenso del 10 %, con relación al valor correspondiente a 22 + 56 días (62,1 kp/cm²).

- Sistema: cemento 2 - agua de mar artificial (figura 3)

Las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero sumergidas en agua de mar artificial, durante las cuatro edades mencionadas, están comprendidas en el entorno 51,6 kp/cm², para 22 + 90 días, y 58,6 kp/cm², para 22 + 180 días. Dichas resistencias son menores, a todas las edades, que las de las series análogas sumergidas en agua potable filtrada; el descenso experimentado, de las resistencias mecánicas, máximo es del 15,8 % a la edad de 22 + 90 días y el mínimo 3,2 % a 22 + 360 días.

b) Arena utilizada para preparar el mortero

Para preparar el mortero, a partir del cual se ha fabricado 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 SiO₂ 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 (9).

En el DRX de dicha arena, figura 3 de (2), se han identificado los picos de α-SiO₂.

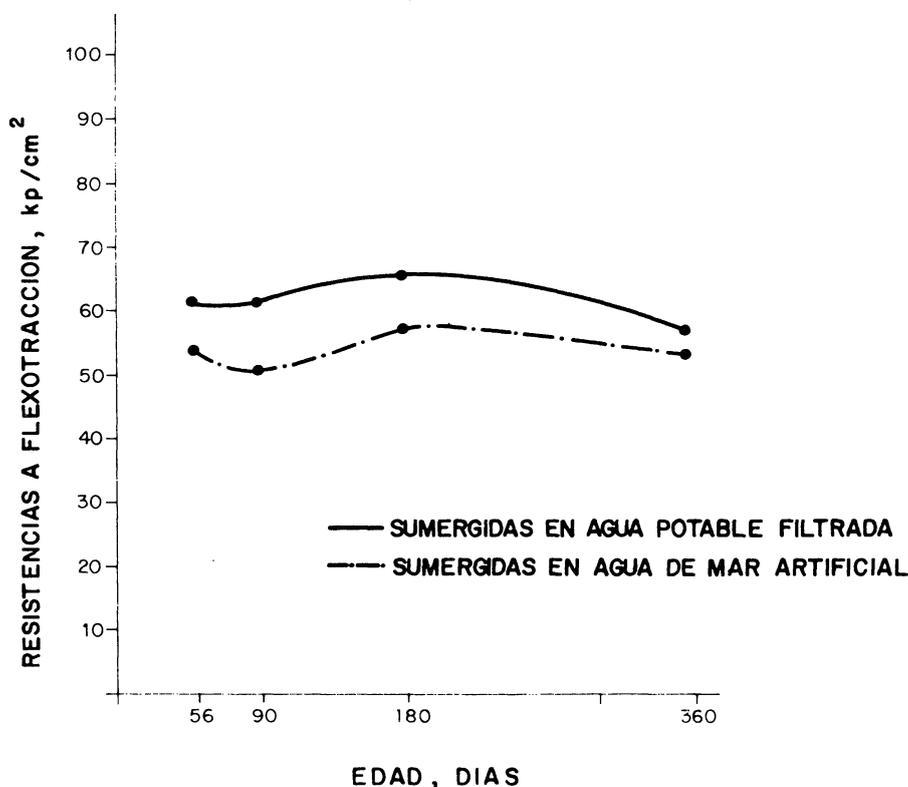


Fig. 3.—Evolución de las resistencias mecánicas a flexotracción.

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 (4), que se recoge en (5).

El contenido de los iones Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I), así como el valor del pH, determinados experimentalmente, es el siguiente:

$$\text{Ca (II)} = 0,521 \text{ g/l}; \text{Mg (II)} = 1,347 \text{ g/l}; \text{SO}_4 \text{ (II)} = 2,928 \text{ g/l};$$

$$\text{Cl (I)} = 19,585 \text{ g/l y pH} = 6,5.$$

2.2. Técnica operatoria

Las técnicas de trabajo utilizadas para preparar el lecho de mortero y la fracción enriquecida extraída del lecho, para determinar el contenido de Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I) del agua de mar artificial y las características químicas, físicas y mecánicas del cemento 2, así como la cantidad de Ca (II), Mg (II) y SO₄ (II) presentes en la fracción enriquecida del lecho de mortero, son las que se describen en (1). En este caso se han utilizado 15 ml de agua potable filtrada para amasar los 71 g de cemento 2 anhidro y los 213 g de arena. Asimismo, el equipo y la técnica de trabajo son las que se describen en (1).

La cantidad de agua de mar artificial que ha atravesado el lecho de mortero en cada extracción y la total es la que figura 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

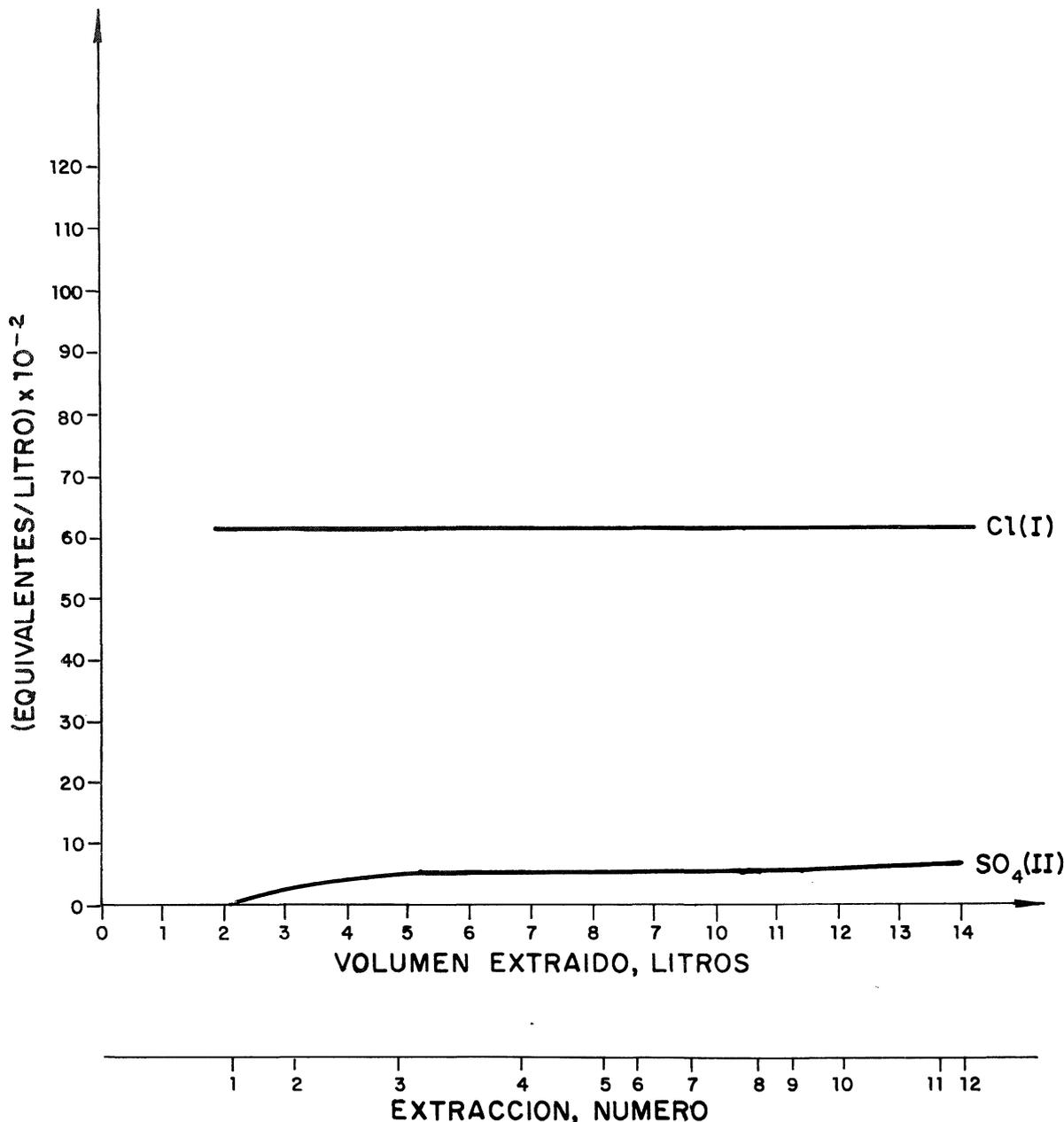


Fig. 4.—Evolución de los contenidos (parciales) de Cl (I) y de SO₄ (II).

3. RESULTADOS OBTENIDOS

3.1. Variación del contenido de los iones Cl (I) y SO₄ (II)

a) Estudio de los valores analíticos

En las figuras 4 y 5 se han representado en abscisas las extracciones (volumen extraído y número de la extracción) y en ordenadas los equivalentes —parciales y acumulados, respectivamente— de los iones Cl (I) y SO₄ (II) presentes en el agua de mar artificial que ha atravesado el lecho.

En la figura 4 se observa que el número de equivalentes/litro de los iones Cl (I) del agua de mar artificial, que ha pasado a través del lecho, permanece prácticamente constante; su valor está comprendido entre $60,7 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro, séptima extracción, y $64,6 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro, duodécima extracción. El contenido de iones Cl (I) en el agua de mar artificial, antes de pasar por el lecho, es $19,585 \text{ g/l} <> 55,3 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro.

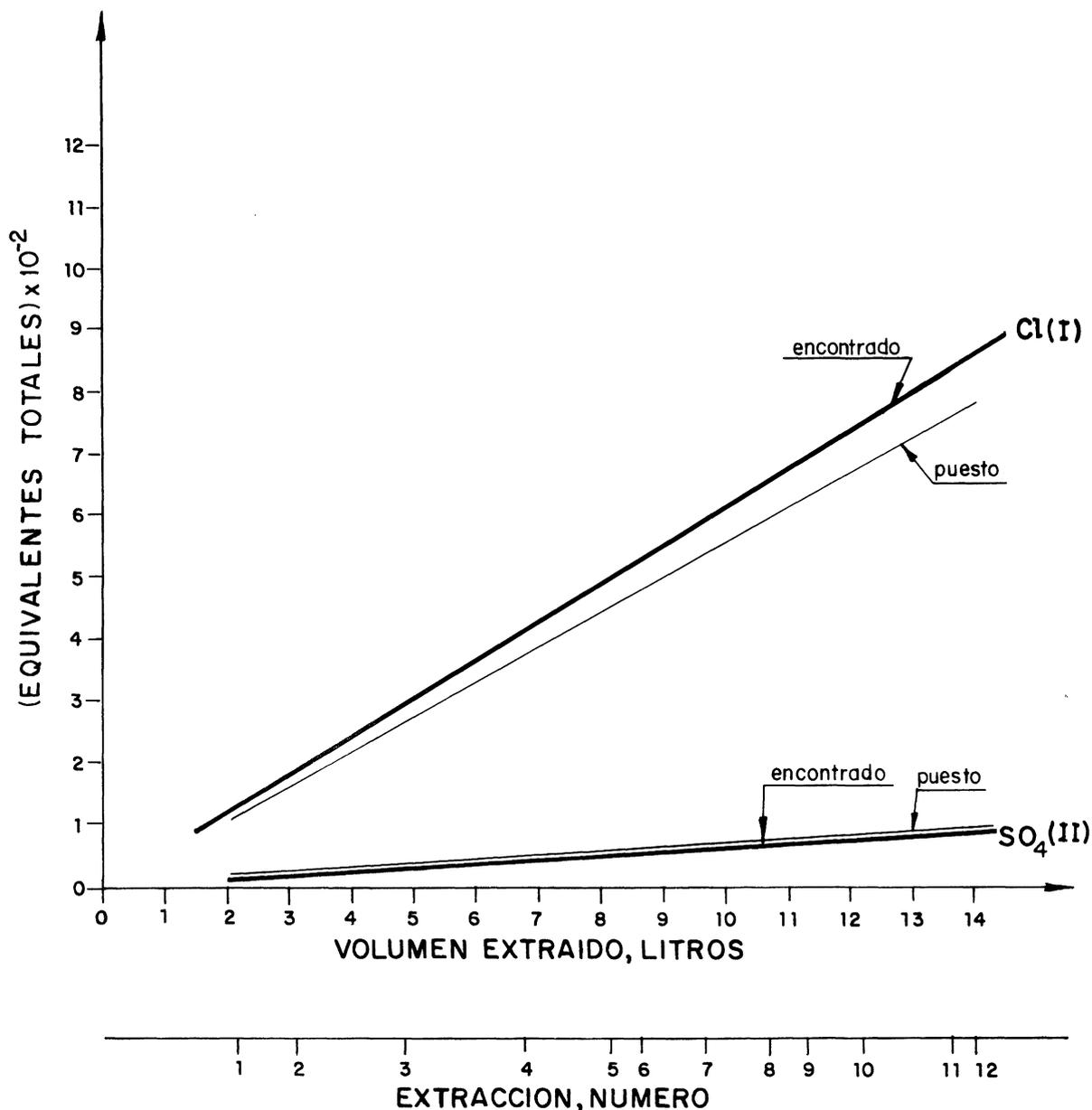


Fig. 5.—Evolución de los contenidos (acumulados) de Cl (I) y de SO₄ (II).

La cantidad de iones SO₄ (II) del agua de mar artificial, en las distintas extracciones, está comprendida entre $1,8 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro, primera extracción, y $6,3 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro, sexta extracción; en las restantes extracciones oscila entre $4,7 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro y $6,2 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro. El contenido de SO₄ (II) en el agua de mar artificial, antes de pasar por el lecho, es $2,928 \text{ g/l} <> 6,1 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro.

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 SO₄ (II) presentes en el agua de mar artificial. En dicha figura se puede apreciar que mientras el contenido de SO₄ (II) en la disolución experimenta un ligero aumento, menor que el teórico, conforme se incrementa el volumen, el contenido de Cl (I) sufre un aumento considerable; hechos que están de acuerdo con la cantidad presente de ambos iones en el agua de mar artificial y con la posible formación de compuestos a base de SO₄ (II) —por ejemplo ettringita, yeso, etc.— en la fracción de cemento del lecho (cemento hidratado atacado), como se señala más adelante y como se ha probado experimentalmente en otros trabajos (2).

b) Balance iónico

En la tabla 3 figura el contenido de Cl (I) y de SO₄ (II) que existen en la fracción de cemento del lecho y en los 14 litros de agua de mar artificial antes de pasar por el mencionado lecho.

TABLA 3

Sistema: cemento 2 - agua de mar artificial

Cantidades de Cl (I) y de SO₄ (II) presentes en los componentes iniciales

Componentes	Cl (I)	SO ₄ (II)
Cemento (71 g), g	n.d.	1,99
Agua de mar (14 l), g	274,19	40,99
Suma, g	274,19	42,98
Equivalentes	7,73	0,895
n.d. = no determinado.		

En la tabla 4 se incluye la cantidad de dichos iones en la fracción enriquecida del lecho (cemento hidratado-atacado), una vez que han pasado a su través los 14 litros de agua de mar artificial, así como los contenidos de ambos iones en la mencionada agua de mar artificial después de atravesar el lecho.

TABLA 4

Sistema: cemento 2 - agua de mar artificial

Cantidades de Cl (I) y de SO₄ (II) presentes en los componentes finales

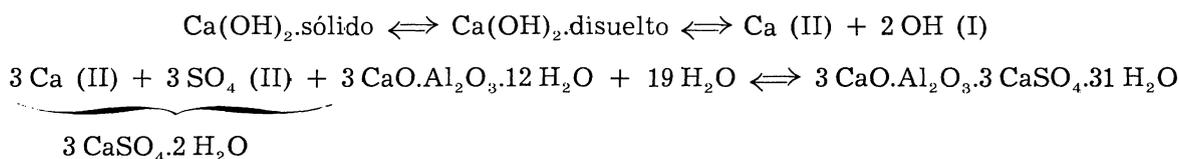
Componentes	Cl (I)	SO ₄ (II)
Cemento (71 g), g	n.d.	8,00
Agua de mar (14 l), g	305,21	33,22
Suma, g	305,21	41,22
Equivalentes	8,609	0,858
n.d. = no determinado.		

En ambas tablas se puede observar que el contenido de iones Cl (I) es inferior (0,879 equivalentes) en el sistema cemento 2-agua de mar artificial inicial, antes de pasar el agua de mar por el lecho, con relación al del sistema cemento 2-agua de mar artificial final, una

vez que los 14 litros de agua de mar artificial han pasado por el mencionado lecho; sin embargo, el contenido de iones SO_4 (II) varía tanto en el cemento como en el agua de mar artificial, de tal modo que en el cemento del sistema final se incrementa su contenido ($6,01 \text{ g} \llcorner 12,5 \times 10^{-2}$ equivalentes), pasando de $1,99 \text{ g} \llcorner 4,2 \times 10^{-2}$ equivalentes a $8,00 \text{ g} \llcorner 16,7 \times 10^{-2}$ equivalentes, y en el agua de mar artificial disminuye ($7,77 \text{ g} \llcorner \llcorner 16,2 \times 10^{-2}$ equivalentes), pasando de $40,99 \text{ g} \llcorner 85,4 \times 10^{-2}$ equivalentes a $33,22$ gramos $\llcorner 69,2 \times 10^{-2}$ equivalentes.

c) Interpretación de resultados

Del mismo modo que en el caso del cemento 1 \llcorner P-550-ARI, se considera que el incremento de SO_4 (II) en la fracción enriquecida del lecho (cemento hidratado-atacado) se debe, fundamentalmente, 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 2 (2), en virtud de la reacción que tiene lugar entre el $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, procedente de la hidratación del clínker, y el $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, formado por reacción de los iones SO_4 (II) del agua de mar artificial y el Ca (II) que procede, de un modo especial, del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la pasta de cemento y/o disuelto en dicha agua de mar artificial, según:



Además, también se puede formar, en parte, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pK} = 4,6$) por reacción del ion SO_4 (II) que existe en el agua de mar artificial, con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pK} = 5,3$) procedente de las reacciones de hidratación del cemento, presente en la pasta de cemento y con el disuelto en el medio, como se ha señalado anteriormente, teniendo en cuenta la disminución del pH por formación de la brucita ($\text{pK} = 11,0$) y el incremento de Ca (II).

Con relación a los iones Cl (I) se puede considerar que en principio, de acuerdo con los resultados obtenidos, prácticamente no son retenidos por el lecho, ya que la concentración que existe en el agua de mar artificial es inferior ($\sim 6 \times 10^{-2}$ equivalentes) que la determinada experimentalmente en cada extracción; ésta viene afectada, fundamentalmente, por el error de la técnica de trabajo utilizada.

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

a) Estudio de los valores analíticos

En la figura 6 se han representado en abscisas las extracciones (volumen extraído y número de la extracción) y en ordenadas las cantidades de los iones Ca (II) y Mg (II) presentes en cada extracción, expresados en equivalentes/litro.

En la mencionada figura 6 puede apreciarse que la concentración de iones Ca (II) presentes en el agua de mar artificial, antes de atravesar el lecho ($0,521 \text{ g/l} \llcorner 2,6 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro) es en todas las extracciones, excepto en la 5.^a ($2,2 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro), mayor que la original, variando de $5,2 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro a $14,9 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro.

Por el contrario, el contenido de iones Mg (II) en el agua de mar artificial (1,347 gramos/litro \llcorner $11,1 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro) disminuye cuando atraviesa el lecho; llegando a desaparecer de la disolución (agua de mar artificial) en la primera extracción, existiendo $3,1 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro en la segunda y oscilando de $3,4 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro a $8,1 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro en las restantes extracciones.

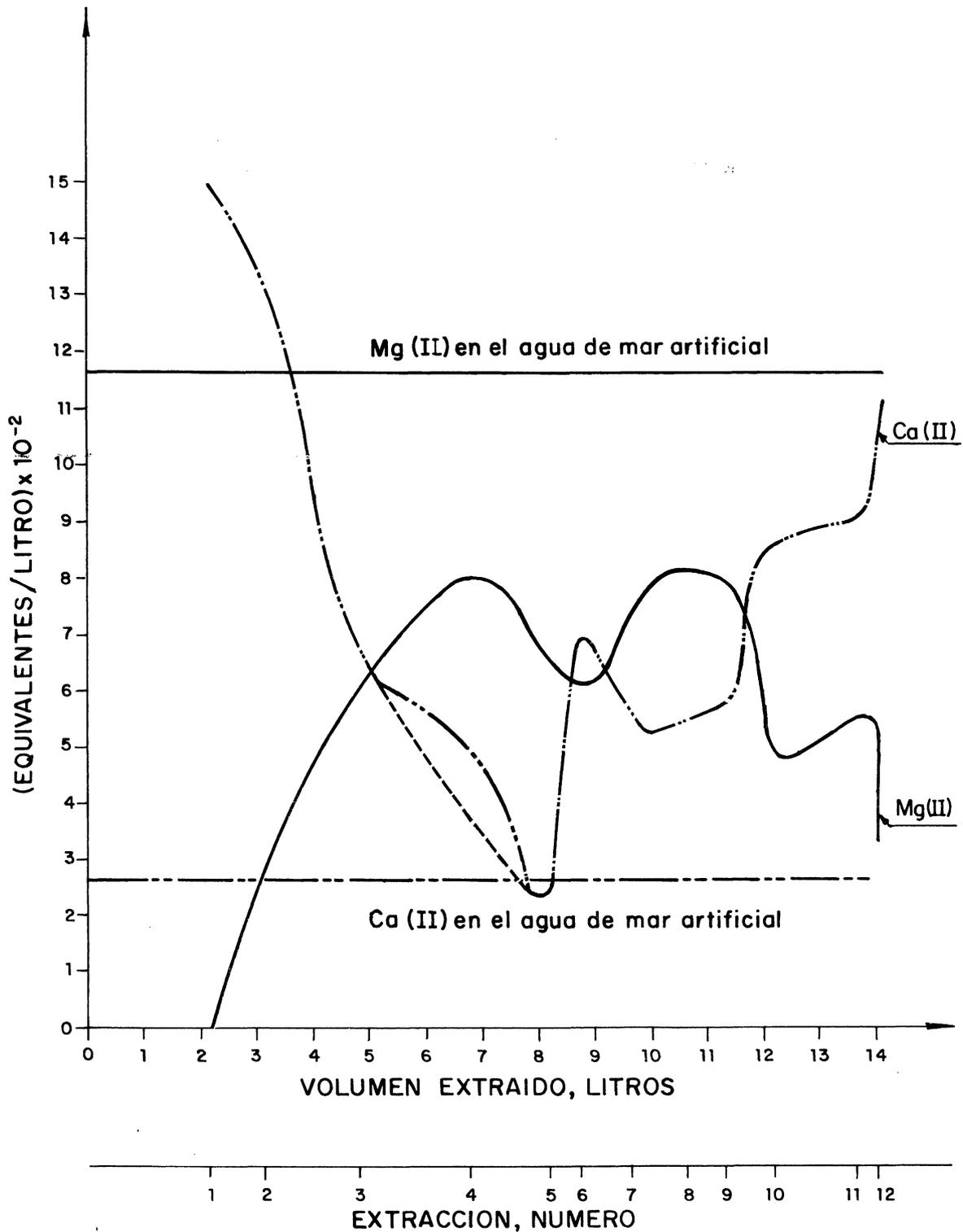


Fig. 6.—Evolución de los contenidos (parciales) de Ca (II) y de Mg (II).

En resumen, mientras que la concentración de iones Ca (II) en el agua de mar artificial, cuando atraviesa el cemento 2 hidratado del lecho, se incrementa en todas las extracciones, excepto en la 5.ª que disminuye ($2,2 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro), el contenido de iones Mg (II) de dicha agua de mar artificial disminuye en todas ellas (tablas 5 y 6).

El hábito de las gráficas correspondientes a la evolución del contenido de Ca (II) y de Mg (II), en equivalentes/litro, de las distintas extracciones (figura 6), es prácticamente simétrico con relación a un eje paralelo al de abscisas que corresponde a un contenido de Ca (II) igual al de Mg (II) ($6,85 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro) y que pasa por los puntos de corte de ambas gráficas. El hábito de estas gráficas es distinto al correspondiente a los del sistema cemento 1 (P-550-ARI) agua de mar artificial que se incluyen en la figura 6 de (1).

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

Σ equivalentes/litro = Ca (II), equivalentes/litro + Mg (II), equivalentes/litro = ($2,6 \times 10^{-2} + 11,1 \times 10^{-2}$) equivalentes/litro = $13,7 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro; estas cantidades evolucionan cuando dicha agua de mar artificial atraviesa el lecho, para cada extracción, según se señala en la tabla 5.

T A B L A 5

Sistema: cemento 2 - agua de mar artificial

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

Extracción n.º	Ca (II) + Mg (II), en equivalentes/litro
1	$14,9 \times 10^{-2} + 0,0 \times 10^{-2} = 14,9 \times 10^{-2}$
2	$13,1 \times 10^{-2} + 3,1 \times 10^{-2} = 16,2 \times 10^{-2}$
3	$6,7 \times 10^{-2} + 6,2 \times 10^{-2} = 12,9 \times 10^{-2}$
4	$5,2 \times 10^{-2} + 8,1 \times 10^{-2} = 13,2 \times 10^{-2}$
5	$2,2 \times 10^{-2} + 5,9 \times 10^{-2} = 8,1 \times 10^{-2}$
6	$7,0 \times 10^{-2} + 6,1 \times 10^{-2} = 13,1 \times 10^{-2}$
7	$5,4 \times 10^{-2} + 7,9 \times 10^{-2} = 13,3 \times 10^{-2}$
8	$5,6 \times 10^{-2} + 8,1 \times 10^{-2} = 13,7 \times 10^{-2}$
9	$5,8 \times 10^{-2} + 7,9 \times 10^{-2} = 13,7 \times 10^{-2}$
10	$8,8 \times 10^{-2} + 4,8 \times 10^{-2} = 13,6 \times 10^{-2}$
11	$9,2 \times 10^{-2} + 5,6 \times 10^{-2} = 14,8 \times 10^{-2}$
12	$11,2 \times 10^{-2} + 3,4 \times 10^{-2} = 14,6 \times 10^{-2}$

Examinando los valores de la tabla 5 y las gráficas de la figura 6 se puede observar que entre las extracciones 3 y 4 (~ 5 l) se produce un punto de corte, así como entre las extracciones 5 y 6 ($\sim 8,5$ l) y 6 y 7 (~ 9 l) en donde el número de equivalentes/litro de

Ca (II) es análogo al de Mg (II); en estos casos la cantidad de Mg (II) ha disminuido $5,5 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro y la de Ca (II) se ha incrementado $4,0 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro; en la disolución existe, en la zona correspondiente a dichos puntos, el mismo número de equivalentes/litro ($6,6 \times 10^{-2}$) de Ca (II) y de Mg (II). Además, hay otro punto de corte entre las extracciones 9 y 10 ($\sim 11,5$ l).

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 han 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 que experimenta el ion Ca (II) disminuye hasta la 5.ª extracción (8,05 l) en donde se ha producido una ligera disminución con relación al contenido original del agua de mar artificial; a partir de esta extracción el Ca (II) aumenta hasta el final (14 l). La disminución que sufre el Mg (II), en todas las extracciones, es mayor en las dos primeras y en las tres últimas; en las restantes extracciones (3.ª a 9.ª) dicha disminución está comprendida entre $3,0 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro y $5,2 \times 10^{-2}$ equivalentes/litro.

En la figura 9 se ha representado la evolución [incremento de Ca (II) y disminución de Mg (II) de la cantidad de iones Ca (II) y Mg (II)] experimentada en cada extracción equivalentes/litro, en donde puede apreciarse que la gráfica correspondiente al Ca (II) presenta un mínimo y la del Mg (II) un máximo entre la 5.ª y la 6.ª extracción, que corresponde aproximadamente a 8; estos hechos confirman lo expuesto anteriormente.

T A B L A 6

Sistema: cemento 2 - agua de mar artificial

Evolución del contenido (incremento/disminución) de Ca (II) y de Mg (II) en el agua de mar artificial

Extracción n.º	(equivalentes/litro) $\times 10^{-2}$	
	Δ Ca (II)	Δ Mg (II)
1	+ 12,3	- 11,1
2	+ 10,5	- 8,0
3	+ 4,41	- 4,9
4	+ 2,6	- 3,0
5	- 0,44	- 5,2
6	+ 4,4	- 5,0
7	+ 2,8	- 3,2
8	+ 3,0	- 3,0
9	+ 3,2	- 3,2
10	+ 6,2	- 6,3
11	+ 6,6	- 5,5
12	+ 8,8	7,7

En la figura 7 se incluye la evolución de Ca (II) y de Mg (II), expresados en equivalentes totales, correspondiente a los distintos volúmenes acumulados para cada extracción de agua de mar artificial, así como los extraídos de Ca (II) y retenidos de Mg (II) por el lecho de mortero o desaparecidos del agua de mar artificial.

La cantidad de Ca (II) extraído del cemento del lecho (figura 7), referida a la original de la disolución se encuentra con las relaciones: cantidad puesta/cantidad extraída igual a 1/4,7 para la extracción 1.^a; 1/4,6 y 1/3,5 para las extracciones 2.^a y 3.^a; 1/2,8 para la 4.^a y comprendida entre 1/2,3 y 1/2,0 para las restantes extracciones (5.^a a 12.^a); es decir la cantidad acumulada de Ca (II) extraído, con relación a la de Ca (II) presente en cada vo-

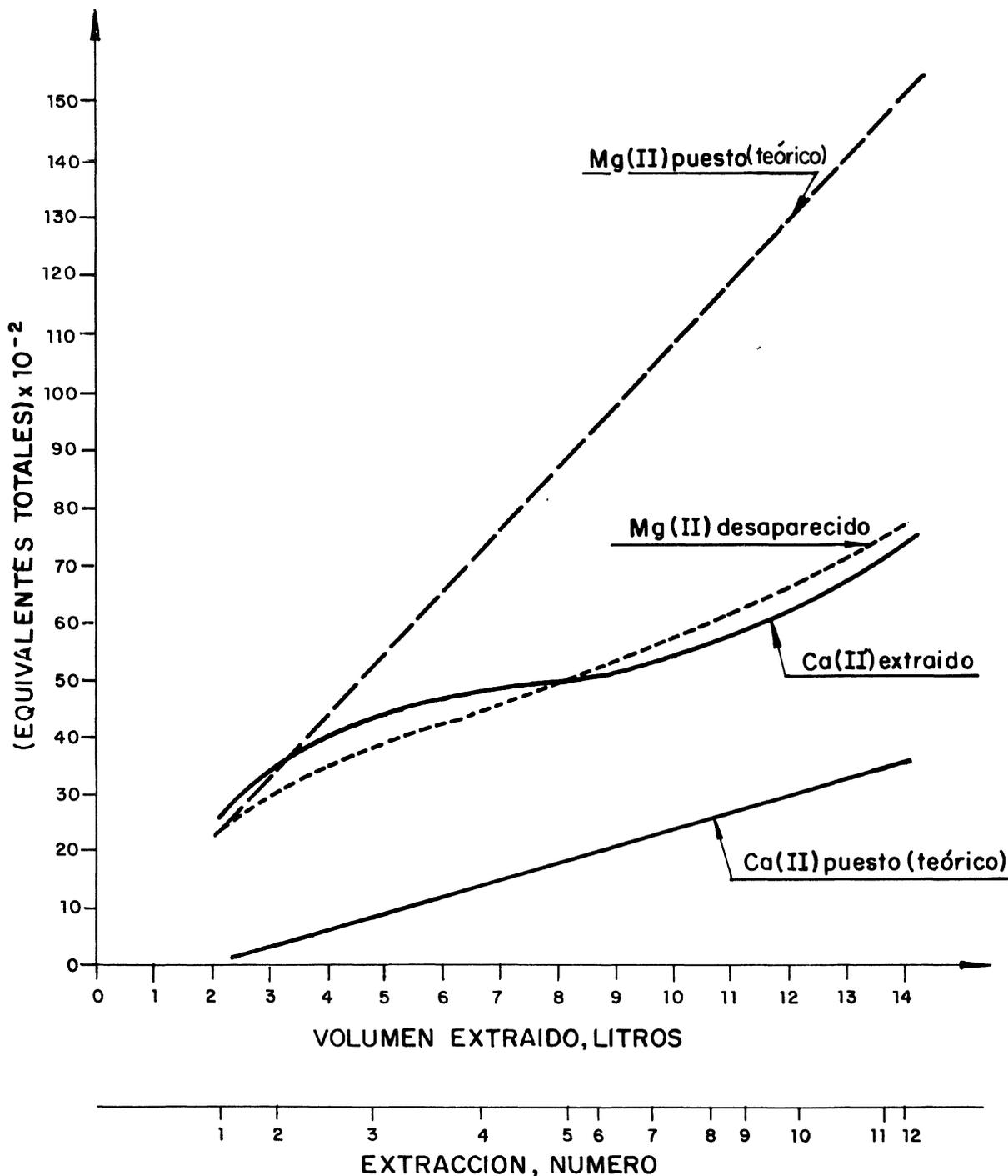


Fig. 7.—Evolución de los contenidos (acumulados) de Ca (II) y de Mg (II).

lumen, disminuye conforme aumenta el volumen total de agua de mar artificial que ha atravesado el lecho, desde la 1.^a hasta la 4.^a extracción y permanece prácticamente constante a partir de la 5.^a extracción.

La cantidad de Mg (II) que ha desaparecido del agua de mar artificial (figura 7) una vez que ha atravesado el lecho, con relación a la correspondiente a dicha agua, volumen acumulado, se encuentra en las relaciones cantidad puesta/cantidad desaparecida = 1/1 para las extracciones 1.^a y 2.^a, 1/0,75 para la 3.^a extracción, 1/0,6 para las extracciones 4.^a, 5.^a, 6.^a y 7.^a, y 1/0,5 para las restantes.

En la figura 7 se puede observar, además de los fenómenos reseñados, la evolución que experimentan las cantidades extraídas de Ca (II) del lecho y desaparecidas de Mg (II) del agua de mar artificial. Las gráficas correspondientes a la mencionada evolución presentan un punto de corte situado entre la 4.^a y 5.^a extracción (7,9 l) en donde el número de equivalentes puestos en juego (48×10^{-2}) es el mismo para ambos iones. Dicho punto de corte divide las gráficas en dos zonas: en la primera, que comprende desde la 1.^a extracción hasta el punto de corte, las cantidades (equivalentes) desaparecidas de Mg (II) son inferiores a las extraídas de Ca (II), y en la segunda, que se extiende desde el punto de corte hasta la última extracción, son superiores.

TABLA 7

Sistema: cemento 2 - 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), g	34,49	0,18
Agua de mar (14 l), g	7,29	18,86
Suma, g	41,78	19,04
Equivalentes	2,085	1,567

TABLA 8

Sistema: cemento 2 - 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), g	18,14	10,22
Agua de mar (14 l), g	22,75	9,17
Suma, g	40,89	19,39
Equivalentes	2,040	1,595

b) Balance iónico

En las tablas 7 y 8 figuran los contenidos de los iones Ca (II) y Mg (II) que existen en los 71 gramos de cemento (anhidro o hidratado-atacado) y en los 14 litros de agua de mar artificial antes y después de pasar por el lecho.

En dichas tablas se puede observar que la cantidad de Ca (II) presente inicialmente en el cemento del lecho (34,49 g) antes de pasar el agua de mar artificial ha disminuido (16,35 g; es decir el 47,4 %), 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 incrementado (15,46 g; es decir el 212 %), siendo el contenido total del sistema inicial 41,78 g \llcorner 2,085 equivalentes y el del sistema final 40,89 g \llcorner 2,040 equivalentes. Por el contrario, el contenido de Mg (II) del agua de mar artificial inicial (18,86 g) ha disminuido 9,69 \llcorner 0,797 equivalentes y el del cemento del lecho inicial (0,18 g en el cemento anhidro) se ha incrementado 10,04 g \llcorner 0,826 equivalentes, siendo el contenido total, en ambos casos, del mismo orden.

c) Interpretación de resultados

En el sistema cemento 2-agua de mar artificial se produce un proceso químico de intercambio entre los iones Ca (II) procedentes del cemento y Mg (II) del agua de mar artificial, análogo al del sistema cemento 1-agua de mar artificial (1), presentando como diferencias fundamentales las cantidades de ambos iones puestas en juego y la evolución experimentada, a lo largo de las extracciones, de las concentraciones de Ca (II) extraído del cemento y del Mg (II) eliminado del agua de mar artificial.

En las siguientes relaciones, de ambos sistemas, en donde se tiene en cuenta las concentraciones de Ca (II) y de Mg (II), en moles/litro, del medio:

$$\text{Cemento 1 (P-550-ARI): } \frac{[\text{Ca (II)}] \text{ inicial}}{[\text{Ca (II)}] \text{ final}} = 0,47$$

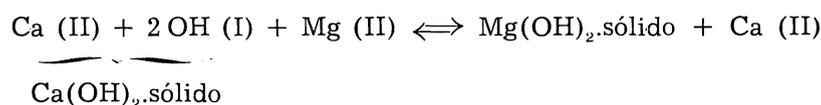
$$\text{Cemento 2 (P-450-Y): } \frac{[\text{Ca (II)}] \text{ inicial}}{[\text{Ca (II)}] \text{ final}} = 0,32$$

$$\text{Cemento 1 (P-550-ARI): } \frac{[\text{Mg (II)}] \text{ inicial}}{[\text{Mg (II)}] \text{ final}} = 1,60$$

$$\text{Cemento 2 (P-450-Y): } \frac{[\text{Mg (II)}] \text{ inicial}}{[\text{Mg (II)}] \text{ final}} = 2,06$$

Se puede apreciar que el valor menor de las dos primeras relaciones corresponde al cemento 2, ya que el incremento de Ca (II) extraído, presente en la disolución, es 212 %, mientras que para el cemento 1 es 111 % y que el valor mayor de las dos últimas relaciones también corresponde al cemento 2; en este caso, la disminución de Mg (II), con relación al contenido inicial, en el agua de mar artificial es 51,4 % para el cemento 2 y 37,5 % para el cemento 1.

En el equilibrio



se tiene:

$$\text{Cemento 1 (P-550-ARI): } \frac{[\text{Ca (II)}]}{[\text{Mg (II)}]} = \frac{1}{1,44}$$

$$\text{Cemento 2 (P-450-Y): } \frac{[\text{Ca (II)}]}{[\text{Mg (II)}]} = \frac{1}{1,03}$$

en donde se aprecia que por cada mol de Ca (II) extraído del lecho de mortero y que aparece en el agua de mar artificial, ha desaparecido de ésta, quedando retenido en el mencionado lecho de mortero, 1,44 moles de Mg (II) para el caso del cemento 1 y 1,03 moles para el del cemento 2; es decir, por cada dos moles de Ca (II) extraídos del cemento desaparecen ~ 3 moles de Mg (II) en el sistema cemento 1-agua de mar artificial y ~ 2 moles en el sistema cemento 2-agua de mar artificial.

Todos estos fenómenos están de acuerdo con la composición química y potencial de ambos cementos, poniendo el cemento 2 (P-450-Y) más Ca(OH)_2 en juego que el cemento 1 (P-550-ARI) y por consiguiente una cantidad mayor de Mg (II).

Por otra parte, las variaciones del contenido de Ca (II) y de Mg (II) del agua de mar artificial en las distintas extracciones (en equivalentes/litro) presenta, en el sistema cemento 2-agua de mar artificial (figura 8), tres zonas principales:

La primera, tramo AB de la recta correspondiente al cemento 2, comprende desde la extracción n.º 1 hasta el punto de intersección B de las gráficas relativas a la evolución de Ca (II) y de Mg (II), situado entre la 3.ª y 4.ª extracción ($\sim 5,1$ l) en donde el Ca (II) extraído disminuye y el Mg (II) presente en el agua de mar artificial aumenta.

La segunda, tramo BC de la mencionada recta, que comprende desde el punto B hasta el de intersección C de dichas gráficas, situado entre las extracciones 9.ª y 10.ª (~ 12 l), en donde las cantidades de Ca (II) y de Mg (II) disminuyen/aumentan y recíprocamente.

La tercera, tramo CD, que se extiende desde el punto de intersección C hasta el final; en esta zona la cantidad de Ca (II) aumenta y la de Mg (II) disminuye.

Sin embargo, las variaciones de dichos iones en el sistema cemento 1-agua de mar artificial (figura 8) presenta dos zonas:

La primera, tramo A'B' de la recta correspondiente al cemento 1, comprende desde el principio hasta el punto de intersección B' de las gráficas relativas a la evolución de dichos iones, situado entre las extracciones 2.ª y 3.ª ($\sim 3,7$ l) en la cual el contenido de Ca (II) disminuye y el de Mg (II) aumenta, es decir se va eliminando menos Mg (II) de la disolución.

La segunda zona, tramo B'C', comprende desde el punto de intersección B' hasta la última extracción, en donde las cantidades de Ca (II) siguen disminuyendo (asintóticamente) de un modo suave y las de Mg (II) aumentando (también asintóticamente) de un modo suave.

Los incrementos experimentados, o disminuciones, en equivalentes/litro, por los iones Ca (II) y Mg (II) presentes en el agua de mar artificial cuando ha atravesado el lecho, con relación al agua de mar original, se encuentran representados en la figura 9. En las gráficas correspondientes a ambos cementos se puede apreciar también una diferencia considerable, así mientras que para el sistema cemento 1-agua de mar artificial la disminución del Mg (II) y el incremento del Ca (II) son asintóticos, para el sistema cemento 2-agua de mar artificial la variación de ambos iones pasan por una zona mínima para el Ca (II), que corresponde a la extracción 5.ª (8,05 l) y por una zona máxima para el Mg (II) que se ha situado entre las extracciones 4.ª y 7.ª, de tal modo que mientras el incremento

de Ca (II) en la disolución se va haciendo menor, en la primera etapa, la disminución de Mg (II) también se hace menor. En la segunda etapa sucede a la inversa; es decir, aumenta el incremento de Ca (II) y el de Mg (II).

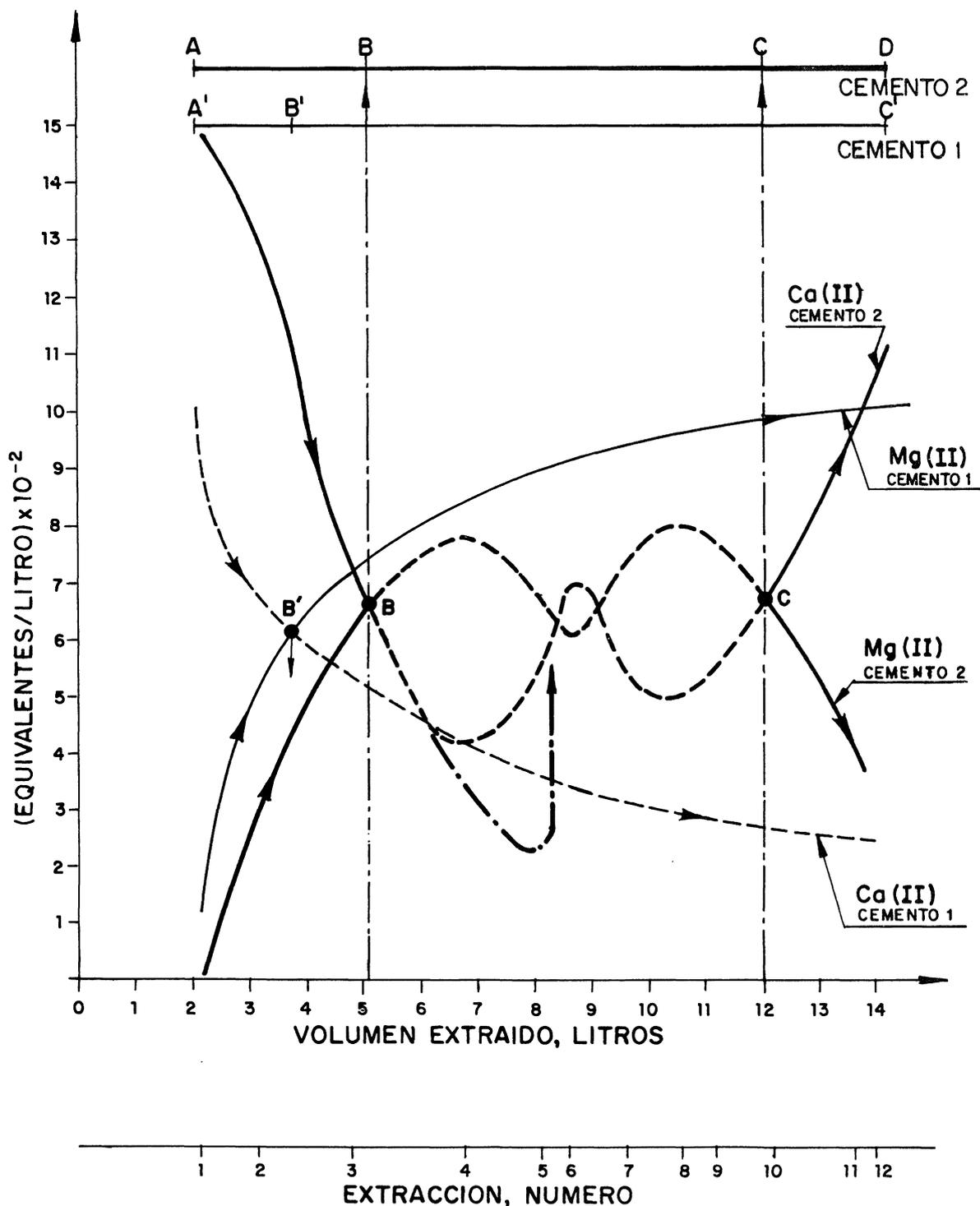


Fig. 8.—Evolución de los contenidos (parciales) de Ca (II) y de Mg (II).

En definitiva, en el sistema cemento 2-agua de mar artificial se producen entre otras, como en el caso del sistema cemento 1-agua de mar artificial (1), dos reacciones fundamen-

tales, cuyo mecanismo se está estudiando en otros trabajos, que tienen lugar entre el agua de mar artificial y el Ca(OH)_2 formado en las reacciones de hidratación del cemento 2, dando lugar al equilibrio a).

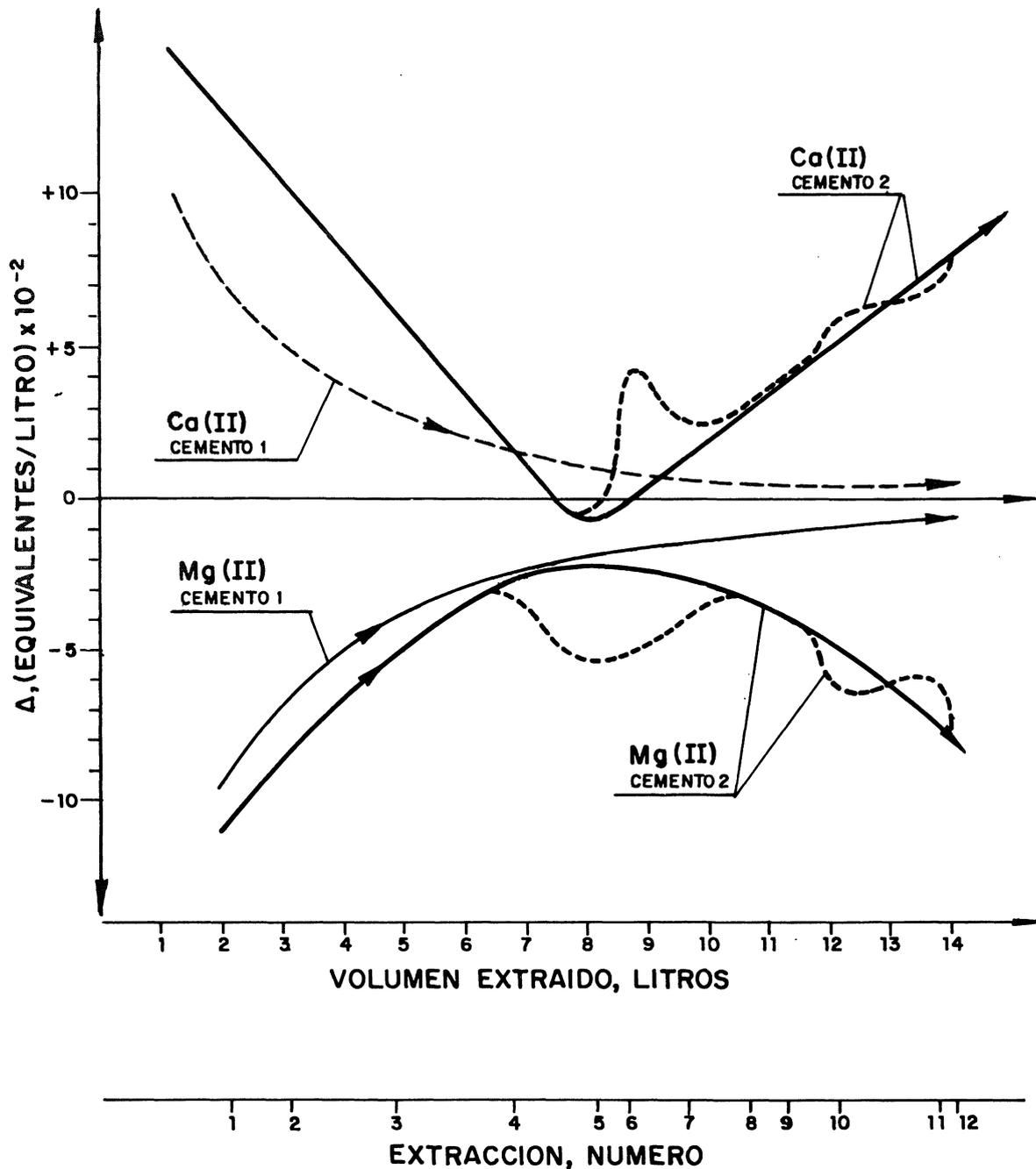
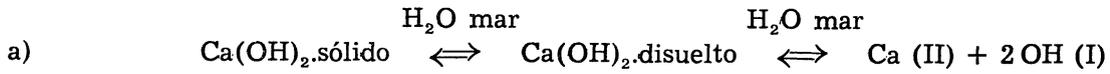
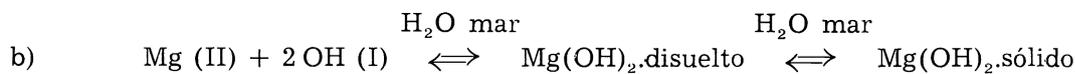
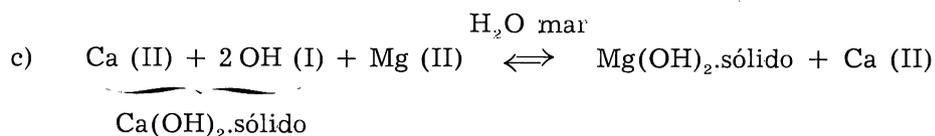


Fig. 9.—Evolución de los incrementos de Ca (II) y de Mg (II).

en virtud del cual se produce la disolución de la portlandita ($pK = 5,3$), y otra reacción b) entre los iones $OH(I)$ procedentes de a) y el $Mg(II)$ del agua de mar artificial formándose $Mg(OH)_2$.sólido ($pK = 11,0$) en el lecho de mortero, como se ha puesto de manifiesto por DRX en otros trabajos (2) hechos con este cemento 2 y agua de mar natural: el equilibrio que tiene lugar es:



y la reacción resultante es:



en virtud de la cual por cada mol que se forma en el lecho, en este caso, de $Mg(OH)_2$.sólido desaparecen dos de $OH(I)$, disminuyendo el valor del pH, y uno de $Mg(II)$ del agua de mar artificial, quedando libre otro mol de $Ca(II)$ que es arrastrado por dicha agua de mar artificial. Como consecuencia de estas reacciones el equilibrio a) se desplaza hacia la forma iónica y, a su vez, se favorecen las reacciones de hidratación del cemento.

En el caso del sistema cemento 2-agua de mar artificial tiene lugar, en una etapa previa, que corresponde al paso de las primeras cantidades de agua de mar artificial, la disolución de la mayor parte del $Ca(OH)_2$ que existe en el lecho, produciéndose un aumento brusco de la concentración de $Ca(II)$ y del valor del pH en dicha agua de mar artificial, como se ha probado en otros trabajos, y una gran disminución del $Mg(II)$.

Por otra parte, el $Mg(II)$ del agua de mar artificial, cuando ésta atraviesa el lecho de mortero, se encuentra con un pH básico (alto) apropiado para que tenga lugar la formación del $Mg(OH)_2$.sólido, al cumplirse

$$[Mg(II)] [OH(I)]^2 > Ps (1,8 \times 10^{-11})$$

produciéndose en esta etapa la precipitación de todo el $Mg(II)$ en dicho lecho; fenómeno que afecta a su porosidad.

La precipitación del $Mg(OH)_2$ se inicia en la zona superior de la columna (lecho de mortero), por lo que la parte principal de intercambio de dicha columna debe descender a medida que fluye más agua de mar artificial; ésta arrastra el $Ca(II)$ fuera del lecho, teniendo lugar las reacciones de intercambio en zonas más profundas con rendimiento variable que depende, fundamentalmente, de las características del lecho y del grado de hidratación del cemento.

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 P-450-Y, experimenta cambios dignos de consideración que afectan principalmente al contenido de $Ca(II)$, de $Mg(II)$ y de $SO_4(II)$.

Segunda

El contenido de iones Cl (I), en cada extracción, correspondiente al agua de mar artificial que ha atravesado el lecho de mortero, permanece prácticamente constante; por el contrario, los iones SO₄ (II) experimentan pequeñas variaciones (disminuye ligeramente).

Tercera

Los contenidos de Ca (II) y de Mg (II) del agua de mar artificial, que atraviesa el lecho de mortero, experimentan cambios importantes; así, mientras que las concentraciones de Ca (II) aumentan, las de Mg (II) disminuyen en la misma magnitud, existiendo una dependencia en la variación de ambas que es función de las características estructurales del cemento. El aumento/disminución experimentado por dichos iones sigue una marcha sinusoidal, presentando las gráficas correspondientes varios puntos de corte; éstas son simétricas con relación al eje horizontal que pasa por dichos puntos de corte.

Cuarta

La evolución de los incrementos o de las disminuciones experimentados por el Ca (II) y por el Mg (II) respectivamente, que existen en el agua de mar artificial que ha atravesado el lecho, pasa por una zona mínima, el primero, y máxima, el segundo, de tal modo que mientras el incremento de Ca (II) a lo largo de las extracciones se hace menor o mayor, la disminución de Mg (II) también se hace menor o mayor.

Quinta

Se ha probado que la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado), extraída del lecho de mortero, ha experimentado un incremento de SO₄ (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) experimentan una disminución el primero y un aumento el segundo, de la misma magnitud que las variaciones que han tenido lugar en el agua de mar artificial.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) DIAZ-MORA, R.; SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 179, 81-99, (1980).
- (2) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 174, 43-70, (1979) y 176, 49-77, (1979).
- (3) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 178, 17-38, (1980).
- (4) ASTM D 1141-75: Standard Specification for Substitute Ocean Water, 1978. Annual Book of ASTM Standards; Part 31, págs. 909-911.

- (5) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 179, 59-79 (1980).
- (6) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 180, (1980).
- (7) TAKASHIMA, S. and AMANO, F.: *Rev. of the Fourteenth Gen. Meet.*; Tokyo, (may, 1980), págs. 12-22.
- (8) *Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos*, 1975 (RC-75): MOP, Servicio de Publicaciones. Madrid, 1975.
- (9) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 168, 33-60, (1977).

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.