

Fases termodinámicamente estables en el sistema cerrado CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O a 25 °C. Aplicación a sistemas cementantes

Thermodynamically stable phases in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O closed system at 25 °C. Application to cementitious systems

S. Martínez-Ramírez^(*), M. T. Blanco-Varela^(*)

Recepción/Received: 20-XII-07
Aceptación/Accepted: 11-III-08
Publicado online/Online publishing: 17-IV-09

RESUMEN

Uno de los principales problemas asociados al deterioro de cementos y hormigones es la pérdida de durabilidad por ataque de sulfatos. La normativa existente requiere largos tiempos de ensayo (2-12 meses). La modelización termodinámica es una técnica particularmente adecuada para el estudio de sistemas que alcanzan el equilibrio en tiempos largos. Aplicando esta metodología se han establecido los campos de estabilidad termodinámica de las fases del sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O a 25 °C. El yeso es estable a partir de la [SO₄²⁻] = 1,23e⁻² mol/kg, y la ettringita es estable en un rango de [SO₄²⁻] = 7,64e⁻⁶ -1,54e⁻² mol/kg.

La ettringita es compatible con todas las fases del sistema excepto con SH y el yeso sólo con la ettringita, los geles C-S-H, el AH₃ y el SH. Ninguno de los aluminatos o silicoaluminatos cálcicos son compatibles con el yeso, en su presencia se descomponen dando ettringita.

Finalmente, la máxima [SO₄²⁻] en la que es estable el gel C-S-H es ligeramente superior en sistemas que contienen Al₂O₃ con respecto a los que no lo poseen.

Palabras clave: estabilidad termodinámica; cemento; estabilidad gel C-S-H; sulfatos.

SUMMARY

One of the chief causes of cement and concrete deterioration is the loss of durability prompted by sulphate attack. The existing standards call for long test periods (2-12 months). Thermodynamic modelling is a particularly appropriate technique for studying systems that only reach equilibrium in the long term. Used in the present study to establish the fields of thermodynamic stability for the phases in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25 °C. According to the model, gypsum is stable at sulphate ion concentrations of 1.23e⁻² mol/kg and over, while ettringite exhibits stability at concentrations ranging from 7.64e⁻⁶ to 1.54e⁻² mol/kg.

Ettringite is compatible with all system phases except SH and gypsum only with ettringite, the C-S-H gels, AH₃ and SH. None of the calcium aluminates or silicoaluminates in the system is compatible with gypsum: in its presence, they all decompose to cement deteriorating ettringite.

Finally, the model revealed that the maximum sulphate concentration at which C-S-H gel is stable is slightly higher in systems with than without Al₂O₃.

Keywords: thermodynamic stability, cement, C-S-H gel stability, sulphates.

^(*) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) (Madrid, España).

Persona de contacto/Corresponding author: sagrario@ietcc.csic.es

1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales causas de deterioro del cemento y hormigón es la pérdida de durabilidad originada por el ataque de sulfatos, este ataque puede ser debido a causas internas o externas. El ataque interno por sulfatos es originado por los sulfatos presentes en el mortero y hormigón en el momento de su puesta en obra y se asocia con los cambios de temperatura, el daño consiste en la formación de thaumasita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) y ettringita retrasada ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). En el ataque externo por sulfatos, las especies que participan en el ataque provienen del exterior, en este caso el daño se asocia a la formación de diferentes tipos de sales: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); ettringita primaria expansiva y thaumasita, entre otras (1-3).

Los principales componentes del cemento son fases silicatos ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$); fases aluminatos ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) y un regulador de fraguado que normalmente suele ser yeso (4). El cemento mezclado con agua da lugar a la formación de un compuesto de naturaleza amorfa (gel C-S-H) y compuestos cristalinos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ y ettringita) (4). Estas reacciones se inician cuando el agua se pone en contacto con el cemento, pero se mantienen durante días, meses e incluso años.

Existen varias normas (5-7) para estudiar el comportamiento de los hormigones frente al ataque por sulfatos, siendo los tiempos de estudio largos entre 2 y 12 meses de exposición en las disoluciones agresivas, por lo que es necesario diseñar otro tipo de ensayos que permitan conocer el comportamiento de los hormigones frente a agentes agresivos, en tiempos de experimentación más cortos.

No se conoce adecuadamente la relación entre la concentración de sulfatos y la estabilidad termodinámica de las fases hidratadas del cemento (C-S-H, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringita y yeso), datos de gran importancia para poder determinar la durabilidad de los sistemas cementantes con respecto al contenido de sulfatos. En un análisis del sistema cerrado $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C, Aguilera (8) calcula el umbral de la concentración de ión sulfato por encima del cual el gel C-S-H y la portlandita se desestabilizan. Por otra parte, Damidot (9) estudió el sistema cerrado $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C, definiendo la concentración de ión sulfato por encima de la cual la ettringita y portlandita se desestabilizaban. Posteriormente, Damidot (10) estudió la compatibilidad de fases en el sistema cerrado $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C pero no analizó la estabilidad de fases en términos de la concentración de ión sulfato. El ataque por sulfatos para formar thaumasita se favorece a temperaturas por debajo de los 10 °C, recientemente se ha

1. INTRODUCTION

One of the main causes of cement and concrete decay is the loss of durability induced by sulphate attack, which may be due to internal or external causes. The origin of internal sulphate attack, which is associated with temperature changes, is to be found in the sulphates present in the mortar and concrete during on-site placement. The damage consists in thaumasite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) and delayed ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) formation. In external sulphate attack, which is prompted by external species, the damage is associated with the formation of a number of salts: gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), expansive primary ettringite and thaumasite, among others (1-3).

The main components of cement are silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) and aluminate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) phases and a setting regulator, normally gypsum (4). Mixing cement with water yields an amorphous compound (C-S-H gel) as well as a series of crystalline ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ and ettringite) phases (4). Set off when the water comes into contact with the cement, these reactions continue for days, months or even years.

Several standards (5-7) are presently in place for studying concrete behaviour under sulphate attack, all calling for long exposure times –from two to twelve months– in aggressive solutions. A need has therefore been identified to design other types of tests with shorter experimental times for determining concrete behaviour when exposed to aggressive agents.

The relationship between sulphate concentration and the thermodynamic stability of cement hydrated phases (C-S-H, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringite and gypsum) is insufficiently understood, despite the importance of such information for determining cementitious system durability in terms of sulphate content. In an analysis of the $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ closed system at 25 °C, Aguilera (8) calculated the threshold sulphate ion concentration able to destabilize the C-S-H gel and portlandite. Damidot (9), in turn, studied the $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ closed system at 25 °C, defining the sulphate ion concentration above which ettringite and portlandite are rendered unstable. Damidot (10) subsequently explored phase compatibility in the $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ closed system at 25 °C, but not phase stability in terms of sulphate ion concentration. Sulphate attack leading to thaumasite formation is favoured at temperatures below 10 °C, and while a recent article published thermodynamic

publicado un artículo con los datos termodinámicos a 5 °C (11), sin embargo hay casos reales de formación de thaumasita a 25 °C (12), por lo que realizaremos los estudios a esta temperatura.

La modelización termodinámica es una herramienta que permite calcular las fases termodinámicamente estables, la composición de las disoluciones en equilibrio y el pH de la disolución a partir de los datos de fases sólidas y especies acuosas, por lo que es una técnica adecuada para el estudio de la durabilidad de sistemas cementantes donde las velocidades de reacción pueden ser lentas. Lothenbach (13) utilizó una aproximación termodinámica para modelizar los cambios en el proceso de hidratación y determinar la composición en la disolución de los poros durante la hidratación del cemento portland sulfatoresistente sin calcita y con calcita.

En este trabajo estudiamos la estabilidad termodinámica de las fases hidratadas del cemento (C-S-H, yeso, ettringita y Ca(OH)₂) en el sistema cerrado CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O a 25 °C determinando el rango de concentración de ión sulfato, pH, etc., al cual las fases son estables. El software utilizado fue el PHREEQCI, que permite recalcular y actualizar los datos de las solubilidades (14).

2. EXPERIMENTAL

En este trabajo se utiliza el programa PHREEQCI (versión 2) (15) para determinar el índice de saturación y la especiación de las diferentes fases en el sistema estudiado.

Una de las limitaciones del programa es que requiere que todas las especies se disuelvan congruentemente.

En la Tabla I se presentan las ecuaciones y los productos de solubilidad de las fases del sistema usados para los cálculos termodinámicos (16).

data at 5 °C (11), given that thaumasite has been observed to form at 25 °C (12) in real life situations, the present study was conducted at that temperature.

Thermodynamic modelling, a tool for calculating thermodynamically stable phases, the equilibrium composition of solutions and solution pH from data on solid phases and aqueous species, is particularly apt for studying cementitious system durability, where reaction times may be slow. Lothenbach (13) used a thermodynamic approach to model changes in the hydration process and determine pore solution composition during sulphate-resistant Portland cement hydration, with and without calcite.

The present study explored the thermodynamic stability of the hydrated phases of cement (C-S-H, gypsum, ettringite and Ca(OH)₂) in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O closed system at 25 °C, determining the range of sulphate ion concentration, pH and so on at which phases are stable. The software used was PHREEQCI, with which solubility data can be re-calculated and updated (14).

2. EXPERIMENTAL

PHREEQCI (version 2) (15) software was used to determine the saturation index and phase speciation in the system studied.

One of the limitations to this software is that it calls for all the species to dissolve congruently.

Table I gives the equations and solubility products used in the thermodynamic calculations (16).

Tabla 1 / Table 1
 Datos termodinámicos de las fases utilizadas.
Thermodynamic data for the phases studied.

Fase/Phase	Reacción disociación / Dissociation reaction	pK
Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ + 2 H ⁺ = Ca ²⁺ + 2 H ₂ O	22.815
C-S-H(0.8)	Ca _{0.8} SiO _{2.8} :H ₂ O + 1.6H ⁺ = 0.8Ca ²⁺ + H ₄ SiO ₄ - 0.2H ₂ O	11.08
C-S-H(1.1)	Ca _{1.1} SiO _{3.1} :H ₂ O + 2.2H ⁺ = 1.1Ca ²⁺ + H ₄ SiO ₄ + 0.1H ₂ O	16.72
C-S-H(1.8)	Ca _{1.8} SiO _{3.8} :H ₂ O + 3.6H ⁺ = 1.8 Ca ²⁺ + H ₄ SiO ₄ + 0.8H ₂ O	32.60
SiO ₂	SiO ₂ + 2H ₂ O = H ₄ SiO ₄	-2.85
AH ₃	Al(OH) ₃ + 3H ⁺ = Al ³⁺ + 3H ₂ O	7.228
C ₂ ASH ₈	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ :8H ₂ O + 10H ⁺ = 2Ca ²⁺ + 2Al ³⁺ + H ₄ SiO ₄ + 11H ₂ O	49.67
HGSi low	Ca ₃ Al ₂ Si _{0.3} O _{6.6} :5.4H ₂ O + 12H ⁺ = 3Ca ²⁺ + 2Al ³⁺ + 0.3H ₄ SiO ₄ + 10.8H ₂ O	76.07
HGSi high	Ca ₃ Al ₂ Si _{0.8} O _{7.6} :4.4H ₂ O + 12H ⁺ = 3 Ca ²⁺ + 2Al ³⁺ + 0.8H ₄ SiO ₄ + 8.8H ₂ O	72.52
C ₃ AH ₆	Ca ₃ Al ₂ O ₆ :6H ₂ O + 12H ⁺ = 3Ca ²⁺ + 2Al ³⁺ + 12H ₂ O	78.66
Yeso / Gypsum	CaSO ₄ :2H ₂ O = Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-4.60
Ettringita / Ettringite	Ca ₆ Al ₂ S ₃ O ₂₄ H ₁₂ :26H ₂ O + 12H ⁺ = 6Ca ²⁺ + 2Al ³⁺ + 3SO ₄ ²⁻ + 38H ₂ O	55.22

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ está formado por 3 subsistemas de cuatro componentes:

3.1. Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Este subsistema ha sido resuelto por Damidot y Glasser (9) quienes consideran que hay 9 fases estables en el sistema: HG Si low ($\text{C}_3\text{AS}_{0.3}\text{H}_{5.4}$); HG Si high ($\text{C}_3\text{AS}_{0.8}\text{H}_{4.4}$); C-S-H(I); C-S-H(II); SH; C_2ASH_8 ; C_3AH_6 ; CH; AH_3 . Estos autores consideran que hay dos tipos de gel C-S-H, uno de baja relación Ca/Si (C-S-H(I)), estable a concentraciones de cal inferiores a 20 mmol/l y con relación C/S 1,1. El segundo gel C-S-H definido por estos autores, es de alta relación Ca/Si (C-S-H(II)), estable a concentraciones de cal superiores a 20 mmol/l y cuya relación C/S es igual a 1,8. Kersten (17) sugiere un nuevo modelo para predecir la solubilidad del gel C-S-H, relacionándolo con la relación Ca/Si y basándose en un modelo de equilibrio subregular sólido-disolución acuosa de una mezcla binaria no ideal de las fases Ca(OH)_2 y silicato cálcico.

Con respecto a los compuestos de 4 componentes, habría 3 fases, C_2ASH_8 , y dos hidrogranates, uno con bajo contenido de SiO_2 (HG Si low) y otro con elevado contenido de SiO_2 (HG Si high). Los autores no consideran los geles C-S-A-H, ya que no se conoce la máxima sustitución Al-Si en la cadena de silicatos y no existen datos de solubilidad de los mismos. Con respecto a los datos termodinámicos de los hidrogranates, debido a que no se han podido sintetizar de forma pura (18), la solubilidad de ambas fases se ha calculado a partir de las mezclas considerando que las dos fases están en equilibrio con la disolución (19).

Recientemente (20) se han sintetizado y caracterizado cristalográfica y estructuralmente hidrogranates de fórmula $\text{C}_3\text{A}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$, ($0 \leq x \leq 0,33$), consiguiendo incorporaciones de sílice a la katoita un décimo de la nominal, similares a los hidrogranates de bajo contenido de SiO_2 (HG Si low) ya descritos previamente. Dado que los autores no estudian la solubilidad de los mismos no se tienen en consideración para este estudio.

En este trabajo, asumimos la hipótesis de Strönach (16) que considera que hay tres geles C-S-H, además de los anteriores con relación C/S 1,8 y 1,1, considera otro gel C-S-H de más baja relación C/S, 0,8. Recalculamos el sistema con 10 fases estables: HG Si low ($\text{C}_3\text{AS}_{0.3}\text{H}_{5.4}$); HG Si high ($\text{C}_3\text{AS}_{0.8}\text{H}_{4.4}$); C-S-H(0,8); C-S-H(1,1); C-S-H(1,8); SH; C_2ASH_8 ; C_3AH_6 ; CH; AH_3 . En la Tabla II se presentan los puntos invariantes del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system is made up of three 4-component subsystems:

3.1. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system

This subsystem was described by Damidot and Glasser (9), who identified nine stable phases: HGSi low ($\text{C}_3\text{AS}_{0.3}\text{H}_{5.4}$); HGSi high ($\text{C}_3\text{AS}_{0.8}\text{H}_{4.4}$); C-S-H(I); C-S-H(II); SH; C_2ASH_8 ; C_3AH_6 ; CH; AH_3 . These authors assumed two types of C-S-H gel. One (C-S-H(I)) is stable at lime concentrations of under 20 mmol/l, with a low Ca/Si ratio and a C/S ratio of 1.1. The other C-S-H gel defined by these authors (C-S-H(II)) has a high Ca/Si ratio, is stable at lime concentrations of over 20 mmol/l and its C/S ratio is 1.8. Kersten (17) has suggested a new model to predict C-S-H gel solubility, relating it to the Ca/Si ratio and based on a sub-regular solid-aqueous solution equilibrium model for a non-ideal binary mix of Ca(OH)_2 and calcium silicate.

Three four-component phases are identified: C_2ASH_8 and two hydrogranates, one with a low SiO_2 content (low Si HG) and the other with a high SiO_2 content (high Si HG). The C-S-A-H gels were disregarded because neither the maximum Al-Si substitution taking place in the silicate chain nor component solubility are known. Since the pure hydrogranates could not be synthesized (18), their solubility was computed from the mixes assuming that both phases were in equilibrium with the solution (19).

In recently synthesized and crystallographically and structurally characterized hydrogranates (20) whose formula is $\text{C}_3\text{A}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ($0 \leq x \leq 0.33$), silica uptakes of one tenth of the nominal amount were achieved in katoite. This is similar to what had been previously described for low SiO_2 content hydrogranates (HGSi low). Since the authors did not study solubility, however, these phases were not addressed in the present study.

The Strönach (16) hypothesis, according to which there are three C-S-H gels, was assumed in the present study. In addition to the two described above, with C/S ratios of 1.8 and 1.1, Strönach identified a third C-S-H gel with a C/S ratio of 0.8. Consequently, the system was recalculated with 10 stable phases: HGSi low ($\text{C}_3\text{AS}_{0.3}\text{H}_{5.4}$); HGSi high ($\text{C}_3\text{AS}_{0.8}\text{H}_{4.4}$); C-S-H(0.8); C-S-H(1.1); C-S-H(1.8); SH; C_2ASH_8 ; C_3AH_6 ; CH; AH_3 . Table II gives the invariant points for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system.

Tabla 2 / Table 2
 Puntos invariantes del sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O a 25 °C.
 Invariant points in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O system at 25 °C

Punto / Point	Ca (mol/kg)	Si (mmol/kg)	Al (mmol/kg)	pH
C-S-H(0.8)-AH ₃ -SH	1.83e-3	5.46e-3	4.50e-6	10.06
C-S-H(1.8)-CH-HGSi low	2.035e-2	2.49e-6	9.46e-6	12.47
C ₃ AH ₆ -HGSi low-CH	2.035e-2	1.69e-6	1.00e-5	12.47
C-S-H(1.1)-C-S-H(1.8)HGSi low	1.79e-2	3.66e-6	1.21e-5	12.42
C-S-H(0.8)-C-S-H(1.1)-AH ₃	1.19e-3	1.55e-3	2.71e-5	10.92
C-S-H(1.1)-HGSi low-high	6.85e-3	1.68e-5	1.15e-4	12.05
C ₂ ASH ₈ -C-S-H(1.1)HGSi high	5.82e-3	2.24e-5	1.53e-4	11.98
C ₂ ASH ₈ -C-S-H(1.1)AH ₃	2.67e-3	9.96e-5	1.79e-4	11.65
C ₂ ASH ₈ -HGSi low-HGSi high	5.63e-3	1.35e-5	2.05e-4	11.97
C ₂ ASH ₈ -AH ₃ -HGSi low	4.95e-3	6.87e-6	3.33e-4	11.91
C ₃ AH ₆ -AH ₃ -HGSi low	5.55e-3	3.83e-7	3.73e-4	11.95

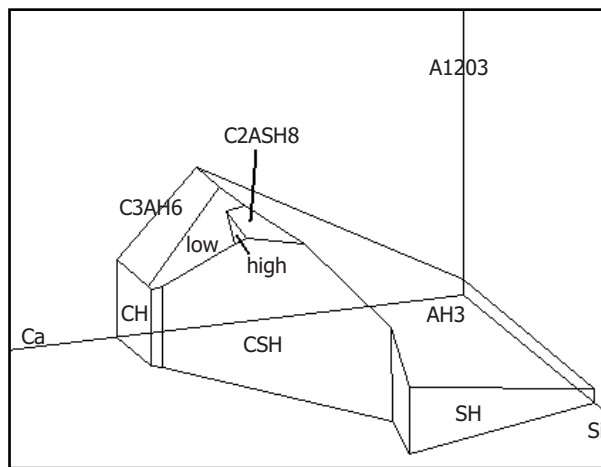


Figura 1. Sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O a 25 °C.
 Figure 1. CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O system at 25 °C.

En la Figura 1 se representa el sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ en el que podemos ver que el gel C-S-H más pobre en calcio es compatible con la fase AH₃. El gel más rico en calcio (C-S-H (1,8)) es compatible con la portlandita, el gel C-S-H (1,1) y la fase hidrogranate pobre en aluminio (HGSi low). Mientras que el gel C-S-H (1,1) es compatible con los otros dos geles C-S-H (0,8 y 1,8), las dos fases hidrogranate, el C₂ASH₈ y el AH₃, finalmente el gel C-S-H (0,8) es compatible con el gel C-S-H (1,1), SH y AH₃. Al igual que en el trabajo de Damidot y Glasser (21) el C₃AH₆ es incompatible con los geles C-S-H, el SH, HG Si high y el C₂ASH₈. El AH₃ es incompatible con la portlandita y el C-S-H (1,8).

Debido a que en este trabajo se considera que son tres las composiciones de los geles C-S-H, y no dos como Damidot y Glasser (21), el sistema presenta un punto invariante más (C-S-H(0,8)-C-S-H(1,1)-AH₃).

The CaO-SiO₂-Al₂O₃ system depicted in Figure 1 shows that the C-S-H gel with the lowest calcium content is compatible with the AH₃ phase. The gel with the highest calcium content (C-S-H (1.8)) is compatible with portlandite, the C-S-H (1.1) gel and the hydrogarnet phase with a low aluminium content (HGSi low). The C-S-H(1.1) gel, in turn, is compatible with the other two (0.8 and 1.8) C-S-H gels, the two hydrogarnet phases, C₂ASH₈ and AH₃, while the C-S-H (0.8) gel is compatible with C-S-H (1.1) gel, SH and AH₃. As in the Damidot and Glasser study (21), the C₃AH₆ is incompatible with the C-S-H gels, SH, HG Si high and C₂ASH₈. AH₃ is incompatible with portlandite and C-S-H (1.8).

Since this study assumed three C-S-H gel compositions rather than the two assumed by Damidot and Glasser (21), the system exhibits an additional invariant point: (C-S-H(0.8)-C-S-H(1.1)-AH₃).

3.2. Sistema CaO-SiO₂-CaSO₄-H₂O

Este sistema fue descrito por Aguilera (8) y presenta 6 componentes: CH, C-S-H(0,8), C-S-H(1,1), C-S-H(1,8), SH y CaSO₄H₂O, los cálculos de este autor coinciden con los realizados en este trabajo.

3.3. Sistema CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O

Este sistema fue descrito en Damidot and Glasser (9) y sus cálculos coinciden con los de este trabajo, definiéndose 5 fases estables: CH, C₃AH₆, AH₃, yeso y ettringita.

3.4. Sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O

De acuerdo con la descripción de los subsistemas de cuatro componentes, el sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O presenta 12 fases estables a 25 °C: CH, C-S-H (1,8), C-S-H(1,1), C-S-H (0,8), SH, yeso, C₃AH₆, AH₃, ettringita, HGSi low, HGSi high, C₂ASH₈. No hay ninguna fase estable con los 5 componentes. Este sistema no ha sido descrito en la bibliografía previamente. En la Tabla III se muestran los 15 puntos invariantes del sistema.

Analizando la evolución del sistema, al ir aumentando la concentración de sulfato se observa que la ettringita comienza a ser estable a partir de $[SO_4^{2-}] = 7,64e^{-6}$ mol/kg y sigue siendo la única fase con sulfatos estable hasta $1,23e^{-2}$ mol/kg en que empieza a precipitar también el yeso. Ambas fases ettringita y yeso son compatibles a $[SO_4^{2-}]$ entre $1,23e^{-2}$ y $1,54e^{-2}$ mol/kg.

La ettringita es compatible con todas las fases del sistema excepto con el SH, siendo estable en un amplio rango de concentración de sulfatos ($1,54e^{-2}$ - $7,64e^{-6}$ mol/kg),

3.2. CaO-SiO₂-CaSO₄-H₂O system

This six-component system was described by Aguilera (8): CH, C-S-H(0.8), C-S-H(1.1), C-S-H(1.8), SH and CaSO₄H₂O. This author's calculations concurred with the present findings.

3.3 CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system

This system was described by Damidot and Glasser (9), whose findings likewise concurred with the results of the present study, and who defined five stable phases: CH, C₃AH₆, AH₃, gypsum and ettringite.

3.4. CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system

According to the description of the above four-component subsystems, the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system has 12 stable phases at 25 °C: CH, C-S-H(1.8), C-S-H(1.1), C-S-H(0.8), SH, gypsum, C₃AH₆, AH₃, ettringite, HGSi low, HGSi high and C₂ASH₈. No five-component stable phase was identified. This system has not been described in the literature. Table III shows its 15 invariant points.

An analysis of system variation showed that the ettringite begins to stabilize when the sulphate concentration rises to $[SO_4^{2-}] = 7.64e^{-6}$ mol/kg. It is the only stable sulphate-containing phase until the concentration reaches $1.23e^{-2}$ mol/kg, when gypsum also starts to precipitate. The two phases, ettringite and gypsum, are compatible at $[SO_4^{2-}]$ from $1.23e^{-2}$ to $1.54e^{-2}$ mol/kg.

Ettringite is compatible with all the system phases except SH and stable across a broad range of sulphate concentrations ($1.54e^{-2}$ to $7.64e^{-6}$ mol/kg), although this

Tabla 3 / Table 3
Puntos invariantes del sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O a 25 °C.
Invariant points in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25 °C.

Punto/Point	Ca(mol/kg)	Si(mol/kg)	Al(mol/kg)	SO ₄ (mol/kg)	pH
1.- C ₃ AH ₆ -et-HGSi low-CH	2.04e ⁻²	1.69e ⁻⁶	1.00e ⁻⁵	7.64e ⁻⁶	12.47
2.- CSH1.8-et-HGSi low-CH	2.04e ⁻²	2.49e ⁻⁶	9.46e ⁻⁶	7.94e ⁻⁶	12.47
3.- CSH1.1-CSH1.8-et-HGSi low	1.79e ⁻²	3.66e ⁻⁶	1.21e ⁻⁵	8.60e ⁻⁶	12.42
4.- C ₃ AH ₆ -et-AH ₃ -HGSi low	5.56e ⁻³	3.83e ⁻⁷	3.72e ⁻⁴	1.12e ⁻⁵	11.95
5.- CSH1.1-et-HGSi high-HGSi low	6.87e ⁻³	1.67e ⁻⁵	1.15e ⁻⁴	1.47e ⁻⁵	12.05
6.- C ₂ ASH ₈ -et-AH ₃ -HGSi low	4.96e ⁻³	6.86e ⁻⁶	3.33e ⁻⁴	1.58e ⁻⁵	11.91
7.- C ₂ ASH ₈ -et-HGSi high-HGSi low	5.65e ⁻³	1.35e ⁻⁵	2.05e ⁻⁴	1.58e ⁻⁵	11.97
8.- C ₂ ASH ₈ -CSH1.1-et-HGSi high	5.84e ⁻³	2.24e ⁻⁵	1.53e ⁻⁴	1.77e ⁻⁵	11.98
9.- C ₂ ASH ₈ -CSH1.1-et-AH ₃	2.76e ⁻³	9.88e ⁻⁵	1.78e ⁻⁴	1.10e ⁻⁴	11.64
10.- CSH0.8-CSH1.1-et-AH ₃	5.74e ⁻³	1.00e ⁻³	2.00e ⁻⁵	4.99e ⁻³	10.68
11.- CSH1.8-et-gyp-CH	3.17e ⁻²	2.31e ⁻⁶	1.34e ⁻¹⁰	1.23e ⁻²	12.43
12.- CSH1.1-CSH1.8-et-gyp	2.95e ⁻²	3.35e ⁻⁶	1.85e ⁻¹⁰	1.25e ⁻²	12.37
13.- CSH0.8-AH ₃ -gyp-SH	1.62e ⁻²	3.87e ⁻³	2.49e ⁻⁶	1.52e ⁻²	9.75
14.- CSH0.8-CSH1.1-et-gyp	1.60e ⁻²	7.82e ⁻⁴	1.73e ⁻⁶	1.54e ⁻²	10.54
15.- CSH0.8-et-AH ₃ -gyp	1.60e ⁻²	1.38e ⁻³	7.34e ⁻⁶	1.54e ⁻²	10.22

rango que se modifica con respecto al sistema exento de silicio (CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O) donde se sitúa desde 1,5 e⁻⁵ hasta 1,5 e⁻² mol/kg (9).

El yeso es estable a concentraciones elevadas de ión sulfato, 1,23e⁻² mol/kg y es compatible con los tres geles C-S-H, la portlandita, AH₃, ettringita y SH. El campo de estabilidad del yeso en los sistemas CaO-SiO₂-CaSO₄-H₂O y CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O es el mismo que en el sistema de cinco componentes CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O, es decir, que ni la presencia de silicio, ni la de aluminio modifican el campo de estabilidad del yeso.

El yeso no es compatible con las fases C₃AH₆, C₂ASH₈ ni con los hidrogranates, ya que en su presencia se descomponen para dar ettringita, sal que si se produce de forma expansiva, puede ser causante del deterioro de los cementos.

En ausencia de sulfatos (sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O) la portlandita comienza a ser estable a concentraciones de calcio de 2,04e⁻² mol/kg, valor que se incrementa hasta 3,17e⁻² en presencia de sulfatos (sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O).

El gel C-S-H se descompone cuando la concentración de sulfatos es igual o superior a 1,498e⁻² mol/kg, en el sistema CaO-SiO₂-CaSO₄-H₂O (8), aumentando ligeramente su campo de estabilidad en presencia de aluminio ya que es estable hasta concentraciones de sulfato de 1,54e⁻² mol/kg en el sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O.

El campo de estabilidad del gel C-S-H (0,8) se ve modificado por la presencia de sulfatos. En el sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O dicho gel es estable en un rango más amplio de concentraciones de silicio (hasta 3,87e⁻³ mol/kg) que en el sistema exento de sulfatos. Sin embargo, requiere mayores concentraciones de ión calcio 1,62e⁻² mol/kg comparado con 5,74e⁻³ mol/kg en ausencia de sulfatos. Para elevadas concentraciones de sulfatos 1,54e⁻² > [SO₄²⁻] > 4,99e⁻³ mol/kg en los cuatro puntos invariantes aparecen yeso y etringita compatibles en zonas del sistema muy pobres en aluminio y ricas en calcio o bien en silicio.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se determinan los campos de estabilidad termodinámica de las fases estables en el sistema cerrado CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O a 25 °C. Se forman dos sales que pueden producir pérdida de durabilidad del cemento, el yeso y la ettringita.

Mientras que el yeso aparece a concentraciones elevadas de ión sulfato (1,23e⁻² mol/kg), la ettringita, que es una

range differs in the silicon-free system (CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O), where stability concentration ranges from 1.5e⁻⁵ to 1.5e⁻² mol/kg (9).

Gypsum is stable at high sulphate ion concentrations (1.23e⁻² mol/kg) and compatible with the three C-S-H gels, portlandite, AH₃, ettringite and SH. The field of stability of gypsum in the CaO-SiO₂-CaSO₄-H₂O and CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O systems is the same as in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O five-component system; in other words, the field of stability of this compound is unaffected by the presence of either silicon or aluminium.

Gypsum is incompatible with C₃AH₆, C₂ASH₈ and the hydrogranates, for in their presence it decomposes to ettringite, a salt whose expansive form may cause cement deterioration.

In the absence of sulphates (CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O system), portlandite is stable beginning at calcium concentrations of 2.04e⁻² mol/kg, and in their presence at concentrations of 3.17e⁻².

The C-S-H gel decomposes when the sulphate concentration reaches 1.498e⁻² mol/kg in the CaO-SiO₂-CaSO₄-H₂O system (8), and its field of stability grows slightly in the presence of aluminium, for it is stable to concentrations of 1.54e⁻² mol/kg in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system.

The field of stability of the C-S-H(0.8) gel is impacted by the presence of sulphates. The gel is stable across a broader range of silicon concentrations (up to 3.87e⁻³ mol/kg) in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O than in the sulphate-free system. It requires higher calcium ion concentrations, however: 1.62e⁻² mol/kg compared to 5.74e⁻³ mol/kg in the absence of sulphates. For high sulphate concentrations, 1.54e⁻² > [SO₄²⁻] > 4.99e⁻³ mol/kg, compatible ettringite and gypsum appear in the four invariant points in areas of the system with low aluminium and high calcium or silicon concentrations.

4. CONCLUSIONS

The present study determined the fields of thermodynamic stability of the stable phases in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O closed system at 25 °C. In the model, two salts form that may reduce cement durability, gypsum and ettringite.

While the former appears at high sulphate ion concentrations (1.23e⁻² ml/kg), the latter, which is more

sal más insoluble, empieza a aparecer si la concentración de sulfatos es igual o superior a $7,64e^{-6}$ mol/kg, y se torna inestable cuando dicha concentración supera $1,54 e^{-2}$ mol/kg.

La ettringita es compatible con todas las fases del sistema excepto el SH y el yeso sólo con la ettringita, los geles C-S-H, el AH_3 y el SH. Ninguno de los aluminatos o silicoaluminatos cálcicos del sistema son compatibles con el yeso, todos ellos en presencia de dicha sal se descompondrán dando lugar a ettringita, sal causante del deterioro en los cementos.

Aunque la presencia de sulfatos de lugar a sales potencialmente dañinas, el campo de estabilidad del gel C-S-H se ve incrementado. Finalmente, la máxima concentración de sulfatos a la que es estable el gel C-S-H es ligeramente superior en sistemas con Al_2O_3 con respecto a los que no lo contienen. La concentración de calcio que estabiliza la portlandita se incrementa por la presencia de ión sulfato en el medio, aumentando la reserva alcalina del hormigón.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comunidad Autónoma de Madrid y al Ministerio de Fomento y al MICINN la subvención dada a través de los proyectos 200660M070 y C31/2006, MAT2006-11705, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Neville, A. M.: *Properties of Concrete*, Addison Wesley Longman Limited, Essex, England (1995).
- (2) Santhanam, M.; Cohen, M. D.; Olek J.: "Sulfate attack research-whither now?". *Cem. Concr. Res.*, vol. 41 (2001), pp. 845-851. doi: 10.1016/s0008-8846(01)005105
- (3) Collepardi, M.: "A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete". *Cement and Concrete Composite*, vol. 25 (2003), pp. 401-407. doi: 10.1016/s0958-9465(02)00080-X
- (4) Taylor, H. F. W.: *Cement Chemistry*, Academic Press Limited, London, UK 1990.
- (5) ASTM-C1012:2004: Standard test method for length change of hydraulic cement mortars exposed to a sulphate solution.
- (6) GOST 4798-69: "Hydraulic-engineering concrete. Methods for testing materials for preparation".
- (7) Koch, A.; Steinegger, H.: "A rapid test method for cements for their behaviour under sulphate attack". *Zement Kalk Gips* 7 (1960), pp. 317-324.
- (8) Aguilera, J.: "Efectos provocados por el ataque conjunto de los agentes atmosféricos CO_2 y SO_2 . Condiciones termodinámicas que permiten la formación de taumasita y sus efectos destructivos en los morteros de cemento". Ph D thesis, Universidad Complutense Madrid (2003).
- (9) Damidot, D.; Glasser, F. P.: "Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ system at 25 °C and the influence of Na_2O ". *Cem. Concr. Res.*, 23 (1993), pp. 221-238. doi: 10.1016/0008-8846(93)90153-Z
- (10) Damidot, D.; Barnett, S. J.; Glasser, F. P.; Macphree, D. E.: "Investigation of the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$ system at 25 °C by thermodynamic calculation". *Advances in Cement Research*, vol. 16, nº 2 (2004), pp. 69-76. doi: 10.1680/adcr.16.2.69.36253
- (11) Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F. P.: "Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$ ". *Cem. Concr. Res.*, vol. 37 (2007), pp. 1379-1410. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.06.002
- (12) Sánchez de Rojas, M.I.; Sotolongo, R.; Frías, M.; Sabador, E.; Marín, F.: "Thaumasite Formation due to the Use of Aggregates with High Carbonate and Sulphate Content". XII International Congress on the Chemistry of Cement, Canada, Ed. Beaudoin, J. J.; Makar, J. M., Rak, L. (July 2007).

insoluble, begins to appear when the sulphate concentration is greater than or equal to $7.64e^{-6}$ mol/kg and is rendered unstable when the concentration exceeds $1.54 e^{-2}$ mol/kg.

Ettringite is compatible with all system phases except SH, and gypsum only with ettringite, the C-S-H gels, AH_3 and SH. None of the calcium aluminates or silicoaluminates in the system is compatible with gypsum: in its presence, they all decompose to ettringite, a salt that induces cement deterioration.

Although the presence of sulphates gives rise to potentially harmful salts, the field of stability of the C-S-H gel grows. Finally, the maximum sulphate concentration at which C-S-H gel is stable is slightly higher in systems with than without Al_2O_3 . The calcium concentration that stabilizes portlandite rises when the sulphate ion is present in the medium, raising the alkaline reserve in the concrete.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by the Regional Government of Madrid, the Spanish Ministry of Internal Development, and MICINN under projects 200660M070 and C31/2006, MAT2006-11705 respectively.

- (13) Lothenbach, L.; Wieland, E.: "A thermodynamic approach to the hydration of sulphate-resisting Portland cement". *Waste Management*, vol. 26 (2006), pp. 706-719. doi: 10.1016/j.wasman.2006.01.023
- (14) Langmuir, D.; Mahoney, J.; Rowson, J.: "Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO₄·2H₂O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70 (2006), pp. 2942-2956. doi: 10.1016/j.gca.2006.03.006.
- (15) Parkhurst, D. L.; Thorstenson, D. C.; Plumier, L. N.: "Phreeque- A computer program for geochemical calculations". U.S Geological Survey, USGS-WRI-80-96, 1980.
- (16) Strönach, S. A.: "Thermodynamic modelling and phase relations of cementitious systems". Ph D Aberdeen Univ., 1996.
- (17) Kersten, M.: "Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems. 1. The C-S-H solid-solution system". *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, nº 7 (1996), pp. 2286-2293. doi: 10.1021/es95068/b
- (18) Jappy, T. G.: Silica substituted calcium aluminate hydrate garnets, Ph D Aberdeen Univ. 1992.
- (19) Atkins, M.; Glasser, F. P.; Kindness, A.; Macphee, D. E.: "Solubility data for cement hydrate phases (25 °C)". DoE report No DOE/HMIP/RR/91/032 (1991).
- (20) Rivas-Mercury, J. M.; Pena, P.; Turrillas, X.; De aza, A. H.; Sobrados, I.; Sanz, J.: "Solid-state ²⁷Al and ²⁹Si NMR investigation of Si-substituted hydrogarnets". *Acta Materialia*, vol. 55(4) (2007), pp. 1183-1191. doi: 10.1016/j.actamat.2006.09.032
- (21) Damidot, D.; Glasser, F. P.: "Investigations of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O system at 25 °C by thermodynamic calculations". *Cem. Concr. Res.*, vol. 25 (1995), pp. 22-28. doi: 10.1016/0008-8846(94)00108-B

* * *