

Resistencia química del hormigón

I. Estudio de dos cementos portland frente al agua de mar

DEMETRIO GASPAR-TEBAR y JOSE LUIS SAGRERA-MORENO

Drs. en Ciencias Químicas
IETec

1. INTRODUCCION

El comportamiento de los morteros y hormigones sometidos a la acción del agua de mar ha sido objeto de numerosos trabajos como consecuencia de la gran cantidad de obras marítimas construidas a base de hormigón en masa y armado; de aquí, que sea un tema que ha preocupado y sigue interesando no sólo desde un punto de vista tecnológico o constructivo, sino científico, para conocer las causas que producen su destrucción y poder tomar, en su caso, las medidas oportunas.

El hormigón es un material heterogéneo, de propiedades muy variables que dependen, fundamentalmente, de las características de los componentes, de sus cantidades, de su puesta en obra, del curado y conservación, del medio en donde va a estar trabajando, etc.

El gran desarrollo que la técnica ha experimentado hace que en el diseño de las estructuras ocupe un lugar fundamental su comportamiento frente a los posibles agentes agresivos; es decir, su durabilidad química y las medidas preventivas que se deben tomar.

El mecanismo de la destrucción del hormigón por el agua de mar es muy complejo, ya que intervienen gran número de parámetros (mecánicos, físicos, químicos, biológicos y atmosféricos) que complican, por una parte, el conocimiento de dicha destrucción y despiertan, por otra, el interés de aquellas personas relacionadas con esta faceta de la ciencia.

En las construcciones marítimas a base de hormigón hay que distinguir tres casos, según que el hormigón se encuentre sumergido permanentemente en agua de mar, en la zona de oleaje o mareas o fuera del agua.

El desarrollo de las costas de España y la naturaleza de los suelos hacen que los estudios relacionados con la resistencia química de los cementos, morteros y hormigones haya sido uno de los programas permanentes de investigación del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.

En el presente trabajo, con el que iniciamos una serie de publicaciones, se da cuenta del comportamiento de morteros (1:3) hechos con dos cementos portland, fabricados por la industria española, frente al agua de mar desde un punto de vista de las reacciones que pueden tener lugar (variación de la concentración iónica del medio y de la composición estructural de la pasta) y de la influencia en las características físicas y mecánicas de los morteros, cuando se encuentran sumergidos en dicha agua durante 56 días, después de haberlos curado en agua filtrada durante 21 días.

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

Los problemas planteados por el ataque químico de los morteros y hormigones por agua de mar, natural o artificial, ha sido objeto de numerosos trabajos que han mostrado que su estabilidad depende, fundamentalmente, de tres factores: compactidad, dosificación y tipo de cemento. Los dos primeros son los que más influyen, de tal modo que los hormigones compactos, fuertemente dosificados y hechos con bajas relaciones a/c son los que mejor resisten.

Idorn (1) indica que los trabajos experimentales se iniciaron en el año 1756 por Smeaton cuando preparaba la construcción del faro de Eddystone.

Bogue (2), Lea y Desch (2) y Biczok (4), entre otros, hacen un resumen cronológico de los ensayos realizados en diferentes países, que se iniciaron a finales del siglo XIX.

Bogue (2) recoge un determinado número de investigaciones efectuadas sobre el comportamiento de los cementos frente a diversos medios agresivos, incluidas las disoluciones de sulfatos en general, bien en medios naturales o artificiales, poniendo de manifiesto que el comportamiento de los cementos es función del contenido de C_3A . Bates, Phillips y Wig, según Bogue, probaron que probetas de hormigón cuidadosamente fabricadas, expuestas a la acción del agua de mar, no muestran descomposición alguna.

Lea y Desch (5) realizan un estudio amplio sobre la acción que ejercen las aguas sulfatadas de mar en los cementos y el mecanismo de las reacciones que tienen lugar. Los autores destacan la influencia de los iones magnesio, sulfato y cloruro en las reacciones químicas, así como sobre la estabilidad del sulfoaluminato de calcio y sobre la solubilidad del $Ca(OH)_2$ y del $CaSO_4$, señalando que un hormigón atacado progresivamente por agua de mar muestra un aumento creciente de $Mg(OH)_2$, un descenso de $Ca(OH)_2$ y un aumento de $CaSO_4$, seguido de una disminución posterior; después de largos períodos de tiempo, el conjunto de reacciones puede dar lugar a la formación de silicatos de magnesio. La velocidad del ataque químico es función de la temperatura y del tipo de cemento.

Nicol (6) considera que el ataque químico producido por agua de mar se debe a la acción de los iones $Mg(II)$ y $SO_4(II)$ que, con el $Ca(OH)_2$, dan $CaSO_4$ y $Mg(OH)_2$; los silicatos de calcio hidratados pueden llegar a dar, por descomposición, cal hidratada y sílice, y el aluminato formar sulfoaluminato hidratado, que es inestable en presencia de sulfato de magnesio, proporcionando, finalmente, sulfato de calcio, alúmina hidratada e hidróxido de magnesio; hechos que también recogen Lea y Desch (5). Flintg y Wells, según Nicol resaltan la influencia que ejerce el contenido de C_3A del clínker y el efecto favorable que produce la adición de puzolanas.

Duriez (7) determina el efecto de la acción del agua de mar y de las aguas agresivas sobre cales y cementos, centrándose en el comportamiento de morteros y hormigones y, de un modo especial, del hormigón armado; considera que este ataque es parecido al de las aguas selenitosas, aunque menos nocivo, ataque que disminuye al estar carbonatada la superficie que obstaculiza, en parte, la difusión externa del $Ca(OH)_2$ y la penetración de los iones presentes en el mar.

Campus (8) informa sobre los trabajos llevados a cabo en Bélgica, canal de acceso a Ostende, para conocer el comportamiento de morteros y hormigones expuestos a la acción del agua de mar durante 20 años (1934 a 1954), manifestando que en las probetas sumergidas se ha observado que la acción química ejerce ciertos efectos, sobre todo en el caso de los cementos ricos en cal y en las probetas poco compactas; mientras que en las situadas en el nivel medio influyen las condiciones atmosféricas, de un modo especial el hielo, las acciones mecánicas y los efectos biológicos. Los hormigones compactos, inde-

pendientemente del cemento utilizado, resisten bien y llegan a adquirir resistencias mecánicas más elevadas que cuando se conservan bajo agua; los cementos a base de escoria granulada básica, pobres de cal, son muy adecuados para trabajos en el mar. Estas recomendaciones se han recogido en la Nota Informativa Técnica n.º 57 del "Centre Scientifique et Technique de la Construction" de Bélgica (9).

García de Paredes (10) hace un estudio profundo sobre la durabilidad del hormigón, discutiendo las causas fisicoquímicas que producen la alteración del mismo en diferentes medios agresivos. Las acciones químicas del agua de mar sobre los hormigones se pueden resumir, según dicho autor, como el resultado de varias reacciones: extracción del CaSO_4 debido al incremento de la solubilidad por la presencia de iones cloruro; extracción de los iones calcio y sustitución por hidróxido de magnesio; reacción del sulfato de magnesio con el óxido de calcio; formación expansiva del sulfoaluminato de calcio y posterior descomposición dando alúmina hidratada, hidróxido de magnesio y sulfato de calcio, y descomposición de los silicatos hidratados con producción de sílice hidratada, yeso y óxido de magnesio.

Brocard y Cirodde (11) (12) dan cuenta de los resultados correspondientes al programa de trabajo, iniciado hace varios años, sobre la resistencia frente al agua de mar de los hormigones fabricados con tres tipos de cemento (cemento portland con $\text{C}_3\text{A} \leq 8 \%$ y con $\text{C}_3\text{A} \geq 12 \%$, cemento siderúrgico con un contenido de escoria superior al 80 % y cemento metalúrgico sobresulfatado), con el fin de seleccionar los cementos más apropiados.

La degradación de los hormigones por agua de mar es consecuencia de varias causas que, a su vez, dependen de las condiciones atmosféricas y en particular de la temperatura. El ataque químico de las probetas sumergidas en agua de mar es relativamente lento tanto para los hormigones hechos a base de cemento portland con $\text{C}_3\text{A} \leq 8 \%$, como para los fabricados con el cemento siderúrgico y el metalúrgico. En los hormigones semisumergidos la acción química es relativamente secundaria, predominando la degradación física producida por la cristalización de sales.

Lyse (13) describe los ensayos llevados a cabo durante 20 años en "Concrete Laboratory Norway's Institute of Technology", dando cuenta de la durabilidad del hormigón cuando se encuentra sometido a la acción del hielo y deshielo en el mar, resaltando la influencia favorable que ejercen los agentes introductores de aire.

Courcambeck, Duhoux y Tessier (14) ensayan el comportamiento de hormigones de buena calidad, fabricados con cinco tipos de cemento, sometidos a la acción del mar en el estuario de la Rance, cerca de St. Malo; no han observado alteraciones.

Wesche (15) determina la influencia del volumen de poros de la pasta endurecida de cemento hidratado sobre la resistencia de hormigones expuestos a la acción del agua de mar durante 25 años. Los resultados han mostrado que, cuando dicho volumen es inferior al 30 %, el hormigón, independientemente de los cementos ensayados, apenas si es atacado.

La clasificación que de los cementos estudiados hace Wesche, según su resistencia química al agua de mar, es la siguiente: cemento aluminoso, cementos siderúrgicos con 60/70 % y 30 % de escorias, cemento férrico con una relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,44$ y cemento portland; el autor estudia la influencia favorable que produce la adición de trass.

Wesche y Mängel (16) han experimentado la influencia que ejerce la temperatura en el ataque de morteros por agua de mar artificial, preparada con concentraciones superiores de sales.

En condiciones climáticas rigurosas, como sucede en Noruega, la acción del hielo es la causa principal de las lesiones producidas en el hormigón.

Gjörv, Gukild y Sundh (17) han observado el comportamiento de pilares de hormigón colocados durante 27 años en la zona de mareas. Al parecer existe una correlación entre el ataque químico de los hormigones y los contenidos decrecientes de C_3A de los cementos; la acción del hielo ha sido el factor que más ha contribuido a la destrucción de los pilares.

Gjörv (18) hace un estudio crítico sobre el mecanismo del ataque químico del hormigón por agua de mar. Considera que la formación de los compuestos voluminosos a base de yeso y sulfoaluminatos de calcio depende, en gran parte, de las concentraciones de los iones sulfato y cloruro en el mar y de la composición mineralógica del cemento, de tal modo que, según los contenidos de C_3A del cemento y del ion sulfato del medio, la cantidad formada de dichos compuestos puede ser baja o nula; por otra parte, gran cantidad de iones cloruro puede reducir el efecto del ataque del ion sulfato por incrementar la solubilidad de las sales voluminosas; así mismo la solubilidad del hidróxido y del sulfato de calcio se incrementan.

Smolczyk (19) señala que el ataque del hormigón por los iones sulfato presentes en el agua de mar es lento dada la elevada concentración de iones cloruro. En la zona de las mareas se produce un ataque considerable por la cristalización de sales. Los cementos siderúrgicos, según Smolczyk, han mostrado siempre un elevado grado de resistencia.

Duhoux y Tessier (20) han probado que los hormigones fabricados con cementos siderúrgicos conteniendo un 70 % de escoria, estudiados a escala de laboratorio para la fábrica maremotriz de la Rance, presentan buena resistencia a los sulfatos, baja retracción hidráulica y pequeño calor de hidratación.

Duriez (21) trata de las propiedades y utilización de los cementos metalúrgicos puzolánicos; considera que son particularmente eficaces para la protección de las armaduras de obras marítimas contra la corrosión, debido a la formación de alúmina, sílice y geles aluminosilícicos durante las reacciones de hidratación. A pesar de la disminución de pH, el autor opina que el $Ca(OH)_2$, liberado por el cemento en los primeros días, es suficiente para formar una capa pasivante del acero.

Rio y Celani (22) consideran la acción beneficiosa que ejercen las puzolanas sobre la resistencia química de los cementos puzolánicos frente a las disoluciones de sulfatos; el mecanismo de esta resistencia química no se conoce perfectamente. Por otra parte, indican que los cementos obtenidos a partir de un clinker de tipo férrico, con un contenido elevado de sílice, y una puzolana rica en sílice reactiva presentan gran resistencia química, habiéndose utilizado para reparar obras marítimas deterioradas.

Temutasse, van Bemst y de Keyser (23) determinan la composición química y mineralógica de los productos hidratados formados en los morteros y hormigones sumergidos en el mar del Norte (Ostende); en realidad es el complemento del trabajo de Campus (8). Según los autores se produce una disminución de CaO , especialmente en aquellos cementos que tienen una cantidad elevada, un aumento de MgO como consecuencia de la precipitación de $Mg(OH)_2$ y, en general, un ligero aumento de SO_3 . Por otra parte, se ha observado que los morteros están fuertemente carbonatados, habiendo detectado calcita y aragonito; también han probado la existencia de ettringita que, en contra de la opinión general, consideran que es estable en el agua de mar.

Sousa Coutinho y Peres Rodrigues (24) sostienen que la formación de un revestimiento de carbonato de calcio es decisivo para proteger el hormigón sometido a la acción del agua de mar; los ensayos se han efectuado en las condiciones climáticas de las costas portuguesas con hormigones fabricados con cemento portland y puzolánico.

Nielsen (25) resume los trabajos realizados en obras marítimas de los países nórdicos, teniendo en cuenta las condiciones climáticas, las características del agua de mar, los ciclos de hielo y deshielo, la acción de las mareas, la reacción álcali-áridos, la influencia del

tipo de cemento, etc. El ataque químico producido por las aguas frías de estos mares se considera despreciable.

Kuenning (26) recoge los trabajos realizados por Mather (27), en donde se discute el mecanismo del ataque por agua de mar sintética, así como la acción de disoluciones de MgSO_4 y de los iones CO_3 (II), HCO_3 (I), Cl (I) y de los correspondientes a los metales alcalinos. Según Kuenning los morteros hechos con cemento del tipo V de las normas ASTM ($\text{C}_3\text{A} \leq 5 \%$) son los que presentan mejor resistencia química.

Mather señala que el empleo de puzolanas en la fabricación de hormigones expuestos a la acción del agua de mar, ha sido ampliamente difundido porque incrementa la resistencia al ataque químico; el cemento portland que se debe utilizar es el correspondiente al tipo II de las normas ASTM ($\text{C}_3\text{A} \leq 8 \%$).

Kremser (28) ensaya la influencia de la adición de trass a los hormigones para obras marítimas, con objeto de aclarar la discrepancia entre las conclusiones del fascículo número 102 (1950 y 1955) de la Comisión Alemana para el Hormigón Armado y la experiencia práctica. Según el autor esta adición mejora el comportamiento de los cementos siderúrgicos.

Dutron y Plisnier (29) dan cuenta de los trabajos realizados desde 1940 a 1967 para determinar el comportamiento mecánico-resistente de morteros y hormigones frente al agua de mar y a diversos medios agresivos.

Kalousek y Benton (30) investigan el mecanismo del ataque químico del agua de mar sobre las pastas hidratadas de tres cementos (tipo I, II y V, con $\text{C}_3\text{A} = 0$, de las normas ASTM) y ponen de manifiesto que se forman dos tipos de ettringita: una asociada con la expansión que aparece en las pastas de cemento del tipo I, y otra que se encuentra en las pastas del cemento con $\text{C}_3\text{A} = 0$ que no produce dicha expansión. A la vez el ion cloruro penetra en las pastas de los tres cementos formando los cloroaluminatos correspondientes, favoreciendo, en determinadas condiciones, la solubilidad de la ettringita; los fenómenos mencionados transcurren de modo distinto según el tipo de cemento.

Steopoe (31) trata sobre la acción que produce el agua de mar en los hormigones, así como sobre las modificaciones que experimentan, tanto en lo referente a su composición química (descalcificación, formación de hidróxido de magnesio, de dióxido de silicio geliforme, etc.) como a sus características resistentes.

Biczok (32) estudia la acción corrosiva que produce el agua de mar sobre distintos cementos, considerando que es mucho más lenta que la producida por las aguas dulces sulfatadas. El proceso de destrucción del hormigón es consecuencia de un gran número de reacciones, resaltando que la presencia de iones sodio y cloruro facilitan la solubilidad de los hidróxidos de calcio y de magnesio, por una parte, y que la posibilidad de formación de sulfoaluminato de calcio es función de la concentración de iones sulfato y cloruro en el agua de mar y de la composición mineralógica del clinker, especialmente de su contenido en C_3A .

Gjörv (33) da cuenta de los resultados obtenidos, durante 25-30 años, con más de 2.500 probetas de hormigón hechas con 18 cementos distintos, expuestas a la acción del agua de mar en Trondheim Harbor (Noruega); resultados que han permitido deducir que existe una gran variación en el comportamiento de dichos hormigones, influyendo más en la durabilidad del hormigón su fabricación, contenido de cemento, relación a/c , etc. También se ha visto la importancia que tiene el bajo contenido de C_3A de los cementos portland estudiados y la influencia favorable de la adición de trass; el efecto del trass es más pronunciado en los cementos portland con mayor cantidad de C_3A y en los cementos siderúrgicos con mayor contenido de escorias.

Peltier (34) trata estadísticamente los resultados obtenidos en el trabajo iniciado en 1904 para examinar el comportamiento frente al agua de mar de 120 cementos, con los que se fabricaron morteros de diversas dosificaciones, que se conservaron, en parte, en recipientes llenos con agua de mar, colocados en el laboratorio, y el resto en otros recipientes situados al aire en comunicación con el mar. Al parecer, el contenido de C_3S en los cementos portland no ha tenido influencia en su comportamiento, mientras que el contenido de C_3A ha sido netamente significativo, por lo que, según Peltier, la especificación americana al limitar el contenido de C_3A a 8 % responde mejor que la especificación francesa, hecho que también confirma Regourd (39) y la Portland Cement Association.

Basilio (35), en sus conferencias pronunciadas en la Universidad Nacional de Brasilia y en el Club de Ingeniería de Río de Janeiro sobre la destrucción del hormigón en medios agresivos, considera algunos casos relacionados con el ataque producido por agua de mar. Menciona que para obras marítimas o sujetas al ataque de aguas que contengan sulfatos, se pueden usar cementos con bajo contenido de aluminatos, máximo de 8 % de C_3A en los cementos de moderada resistencia a los sulfatos y de 4 % para los de alta resistencia.

Gerwick (36) señala que el pH de la pasta de cemento disminuye por la presencia de iones cloruro, por lo que los fenómenos de corrosión de armaduras se ve facilitada y acelerada en zonas de clima cálido. La protección interna del hormigón al ataque químico por agua de mar, se puede conseguir utilizando cementos portland de bajo contenido de elementos alcalinos (menor de 0,65 % de $K_2O + Na_2O$), moderado de C_3A (del 6 al 8 %), áridos apropiados, hormigón bien compactado con superficies lisas, dosificaciones ricas en cemento, relaciones *a/c* bajas, etc.

El cemento portland de bajo contenido en C_3A , según el Handbook of Concrete Engineering (37), es el indicado para la confección de hormigones resistentes al ataque químico producido por agua de mar. Los cementos puzolánicos y los siderúrgicos no resisten siempre a las disoluciones de sulfatos o al agua de mar, su comportamiento depende del contenido de C_3A en la fracción clínker; por otra parte, si la fracción de clínker portland tiene menos del 8 % de C_3A , el reemplazamiento parcial por puzolana o por escoria de horno alto no es motivo suficiente para que proporcione un incremento de dicha resistencia.

Regourd, Hornain y Mortureux (38) estudian el papel importante que juega el sistema de cristalización del C_3A en la resistencia química de los cementos frente al agua de mar, empleando para ello la microscopía electrónica, microsonda electrónica y difracción de rayos X. En este trabajo se utilizan mezclas sintéticas de C_3S y C_3A , y tres cementos, uno de escoria y otros dos portland, uno con 14 % de C_3A tetragonal y 2 % cúbico, y otro con 7 % de C_3A cúbico.

Regourd (39) resalta que las numerosas investigaciones realizadas sobre la resistencia química de los morteros y hormigones al agua de mar han mostrado que la estabilidad depende de tres factores: compactidad, dosificación de cemento y resistencia química del mismo, siendo los dos primeros los más importantes. En el momento que hormigones compactos y fuertemente dosificados empiezan a degradarse superficialmente es cuando el cemento debe tener una resistencia química elevada.

El mecanismo de la acción del agua de mar sobre los hormigones es muy complejo. Según Regourd intervienen un número determinado de parámetros que todavía no se han podido aislar, siendo el contenido de C_3A y de $Ca(II)$ de los cementos los dos factores esenciales; la ettringita formada no es siempre proporcional al hinchamiento de los hormigones. Considera, como Peltier (34), que la especificación americana es más segura que la francesa y que no hay que ignorar el papel que juegan la granulometría y la crista-

lización de las diferentes fases del clínker, la interacción C_3S-C_3A , el contenido de C_4AF que, como el C_3A , da ettringita en presencia de sulfatos, así como el diferente comportamiento de las tres formas cristalinas del C_3A .

Collepari, Guella y Valente (40) desarrollan un trabajo para conocer el ataque químico del hormigón, especialmente por agua de mar, fabricado con diferentes tipos de cemento (portland con 7,5 % de C_3A , puzolánico y de escorias). La adición de productos que reduzcan la relación *a/c* incrementa la resistencia mecánica y la durabilidad de los hormigones hechos con cemento puzolánico y de escorias.

Della Libera (41) estudia los requisitos de seguridad de las estructuras marítimas a base de hormigón armado, para lo cual considera el comportamiento de los cementos portland normales frente al agua de mar, los problemas que plantea la corrosión de las armaduras y de los conglomerados, así como la protección de dichas estructuras.

Según Della Libera, los cementos férricos-puzolánicos, compuestos a base de clínker con contenido nulo de C_3A y una cantidad apropiada de puzolana, responden a los requisitos de resistencia química frente al agua de mar; los cementos puzolánicos, constituidos por clínker portland con un contenido de C_3A comprendido entre 5 y 9 % y puzolana activa, presentan suficiente resistencia química; los cementos siderúrgicos muestran una cierta resistencia química que es función del contenido de C_3A del clínker y de Al_2O_3 de la escoria, y los cementos sobresulfatados presentan un elevado grado de resistencia química. En ausencia de los cementos mencionados se puede usar el cemento portland similar al tipo V (ASTM), con un bajo grado de saturación de cal para limitar la posibilidad del lavado (41).

Dzulynski (42), en el documento RILEM-4CDC, estudia el comportamiento de los hormigones frente a diversos medios agresivos. El agua de mar produce una descalcificación del cemento, fenómeno que eventualmente va acompañado de una colmatación de los poros por precipitación de $Mg(OH)_2$; la elección del cemento resistente debe hacerse entre los portland con bajo o nulo contenido de C_3A , los siderúrgicos con fuerte contenido de escorias y bajos de cal y los sobresulfatados.

Locher (43), en su trabajo sobre la influencia que ejercen los iones cloruro y los hidrogenocarbonatos en el ataque del hormigón por los sulfatos, confirma que el agua de mar tiene un efecto agresivo significativamente menor que el de una disolución de sulfato de sodio o de magnesio que tenga la misma concentración de ion sulfato; por otra parte, ha estudiado si dichos iones son los responsables de este comportamiento diferente, habiendo demostrado que el ataque producido por los sulfatos se incrementa por la adición de cloruros y se reduce por la de hidrogenocarbonatos. La presencia de cloruros aumenta la solubilidad de la ettringita, formándose en el agua de mar la sal de Friedel, $(3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O)$.

Riedel (44) investiga la resistencia química de morteros fabricados con distintos cementos frente a disoluciones de sulfato de magnesio, deduciendo que dicho ataque, para bajas concentraciones, es función del contenido de C_3A del cemento; de tal modo que se comportan mucho mejor cuanto menor es su contenido. Por el contrario, para fuertes concentraciones el cemento portland, independientemente de su composición mineralógica, permanece estable ya que se forma rápidamente yeso en grandes cantidades y otros productos geliformes en las zonas externas atacadas que impiden la penetración de los iones de la disolución y, por consiguiente, el ataque posterior.

En resumen, el ataque químico de los morteros y hormigones producido por agua de mar es un proceso complejo que, fundamentalmente, se debe a la existencia de $Mg(II)$ y $SO_4(II)$, como probó Vicat en 1818 (3), los cuales forman $Mg(OH)_2$ y $CaSO_4$. La presencia de iones cloruro favorece la resistencia química del cemento portland al ataque de los sulfatos del agua de mar, inhibiendo la formación de ettringita y facilitando su solubilidad

que, a su vez, se incrementa por la presencia de Na (I), lo que hace que el agua de mar sea menos agresiva que el conjunto de las disoluciones independientes que tengan cada una de las sales presentes en el mar.

La acción del CO_2 disuelto en el agua de mar, a pesar de encontrarse en pequeña cantidad, produce una carbonatación gradual que forma una película superficial de CaCO_3 , la cual actúa como medio protector. Cuando los compuestos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaSO_4 se forman en cantidades apreciables en las zonas superficiales atacadas del hormigón, los poros se colmatan, se produce una capa superficial que impide la penetración de los iones y que continúe el ataque.

El ataque químico mencionado tiene lugar, para un mismo hormigón, en grado variable según en donde se encuentre situado (sumergido total o parcialmente, zona de mareas, etc.), de tal modo que a estos fenómenos se pueden sumar otros de tipo mecánico, físico y/o biológico.

Todo ello hace que la composición mineralógica del clínker, el tipo de cemento, la fabricación y dosificación del hormigón, las condiciones climáticas y las del medio en donde se encontrará el elemento estructural correspondiente jueguen un papel importante en el comportamiento químico de los cementos frente al agua de mar; hechos que han obligado a que en determinados países existan las especificaciones oportunas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Cementos estudiados

En este trabajo se han estudiado dos cementos portland, fabricados por la industria española, que responden a las características, determinadas de acuerdo con la técnica de trabajo descrita en el RC-75 (45), que se incluyen en las tablas 1 y 2.

Los valores correspondientes a la composición química, referidos a la muestra seca a $105^\circ\text{-}110^\circ\text{C}$, se han expresado, en % en peso, como óxidos excepto la pérdida por calcinación y el residuo insoluble.

3.2. Agua de mar

Como medio potencialmente agresivo se ha utilizado agua de mar con el contenido de Ca (II), Mg (II), SO_4 (II) y Cl (I) que se señala en la tabla 3.

3.3. Técnica operatoria

Basándose en el ensayo acelerado de Koch-Steinegger, utilizado para determinar la capacidad de resistencia química de los cementos de un modo especial frente a la acción agresiva de los sulfatos, se estudia el comportamiento de los morteros (1:3) de los cementos mencionados frente al agua de mar, determinando la evolución de las resistencias mecánicas a flexotracción y de los coeficientes de corrosión de dichos morteros, así como la variación de la concentración iónica de las disoluciones en donde se han conservado su-

mergidas las probetas de mortero y la composición estructural de los compuestos que aparecen en la fase sólida formada y de la pasta enriquecida de cemento hidratado, extraída de los morteros.

Variación de las resistencias mecánicas

Con cada uno de los cementos se han preparado seis series de probetas de mortero de $1 \times 1 \times 6$ cm, con relaciones cemento/arena = $1/3$ y $a/c = 0,60$, que se han conservado durante 24 horas en una cámara húmeda a $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ con una humedad relativa superior a 95 %, y posteriormente hasta 22 días bajo agua. Una vez transcurrido este período de tiempo, tres series (cada serie consta de 10 probetas) se han sumergido en el agua de mar situada en otros tantos envases estancos y las otras tres series en agua filtrada; la temperatura ambiente es asimismo $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$. El volumen de líquido ha sido 800 ml.

Como arena se ha utilizado la fracción de la arena normalizada, según RC-75, que tiene un tamaño de grano comprendido entre 1 y 1,5 mm.

A las edades de 22 + 7, 22 + 28 y 22 + 56 días se han determinado las resistencias a flexotracción de cada serie y los coeficientes de corrosión R_t/R'_t , en donde:

R_t = Resistencia a flexotracción de las probetas sumergidas en agua de mar durante 7, 28 y 56 días.

R'_t = Resistencias a flexotracción de las probetas sumergidas en agua filtrada, a las edades mencionadas.

R_t y R'_t = Media aritmética de los valores correspondientes a las diez probetas.

Variación de la concentración iónica

El contenido de los iones Ca (II), Mg (II), SO_4 (II) y Cl (I), así como la alcalinidad total, en el agua de mar y en las disoluciones, a la edad de 56 días, se ha determinado por técnicas analíticas complexométricas, gravimétricas y volumétricas.

Estudio por difracción de rayos X

El estudio de la pasta enriquecida correspondiente a los morteros y de las fases sólidas formadas se ha hecho por difracción de rayos X, utilizando un equipo Philips PW-1010, con una unidad de registro PW 1540, trabajando en las siguientes condiciones:

Anodo de cromo; kV = 40; mA = 24; Rater meter = 8; Time constant = 2; Multiplier = 1; velocidad de goniómetro = $2^\circ/\text{minuto}$; velocidad de la carta = 40.

Preparación de la pasta enriquecida

De uno de los prismas de mortero de las series, fabricadas con ambos cementos, sumergidas durante 56 días en agua de mar y durante el mismo período de tiempo en agua filtrada, se ha separado, una vez desecado a la temperatura ambiente en un recinto con atmósfera inerte, por disgregación mecánica la casi totalidad de la fracción correspondiente a la arena. El residuo, pasta enriquecida, se ha porfirizado y llevado a un porta-muestras de difracción de rayos X.

Preparación de la fase sólida

La fase sólida formada en los medios en donde han estado sumergidas las probetas durante 56 días, se ha separado por filtración y secado con una corriente de nitrógeno, determinando a continuación, por difracción de rayos X, los compuestos cristalinos que existen.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Características de los cementos estudiados

La composición química y potencial calculada (Bogue) de los dos cementos, así como las resistencias mecánicas de las probetas de los morteros normalizados se encuentran en las tablas 1 y 2.

TABLA 1

Composición química y potencial de los cementos

Valores (en % en peso) referidos a la muestra seca a 105°-110°C

Determinaciones	Cemento	
	1	2
Pérdida por calcinación, P.F.	0,7	1,8
Residuo insoluble, R.I.	0,2	0,9
Dióxido de silicio, SiO ₂	19,6	18,8
Oxido férrico, Fe ₂ O ₃	3,3	5,0
Oxido de aluminio, Al ₂ O ₃	4,4	4,6
Oxido de calcio, CaO	63,2	61,8
Oxido de magnesio, MgO	3,2	2,3
Trióxido de azufre, SO ₃	3,1	4,1
Oxido de calcio libre, CaO	0,6	0,7
<i>Composición potencial calculada (Bogue)</i>		
Silicato tricálcico, C ₃ S	65,3	58,6
Silicato bicálcico, C ₂ S	6,8	9,8
Aluminato tricálcico, C ₃ A	6,1	3,9
Ferritoaluminato tetracálcico, C ₄ AF	10,0	15,2
Sulfato de calcio, CaSO ₄	5,3	6,9

El cemento 1 tiene 65,3 % de C₃S, 6,1 % de C₃A y 10,0 % de C₄AF (calculados), mientras que el cemento 2 tiene 58,6 %, 3,9 % y 15,2 % respectivamente. Las resistencias mecánicas del cemento 1 son mayores que las correspondientes al cemento 2.

Las fases cristalinas a base de aluminatos, de ambos cementos, son distintas como puede apreciarse en la figura 1.

TABLA 2

Resistencias mecánicas de los cementos (kp/cm²)

Resistencias mecánicas	Cemento	
	1	2
Flexotracción :		
3 días	60	36
7 días	66	47
28 días	80	64
Compresión :		
3 días	315	200
7 días	346	267
28 días	447	396

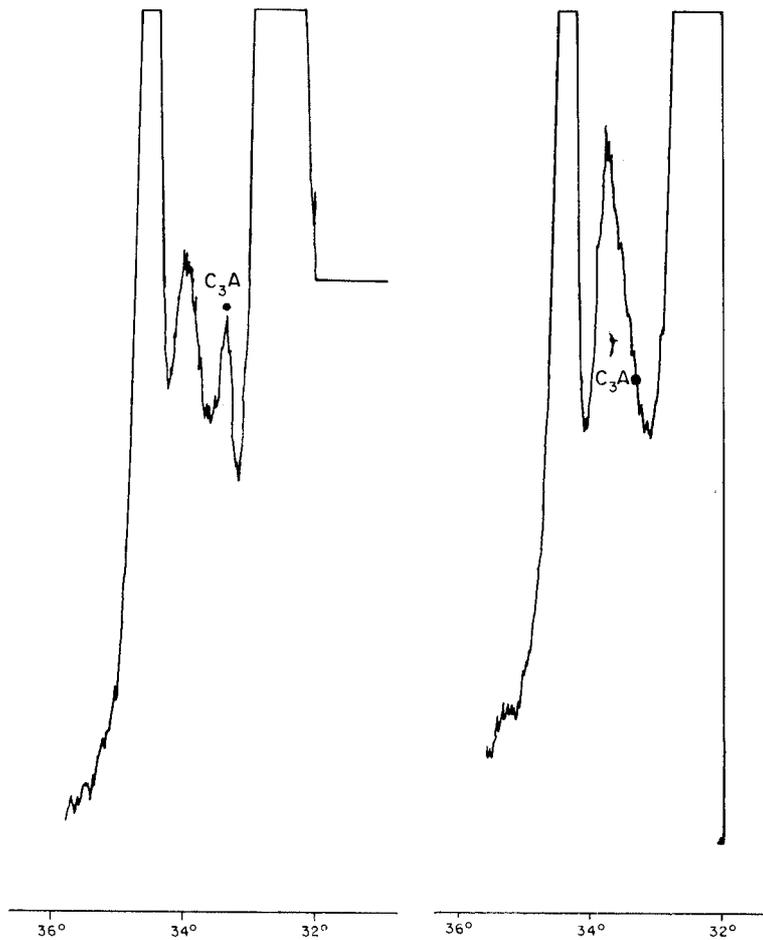


Fig. 1.—DRX de los cementos anhidros.

4.2. Variación de las resistencias a flexotracción (*)

Los resultados, media de 10 valores concordantes que corresponden a las 10 probetas de cada serie, se han representado en la figura 2.

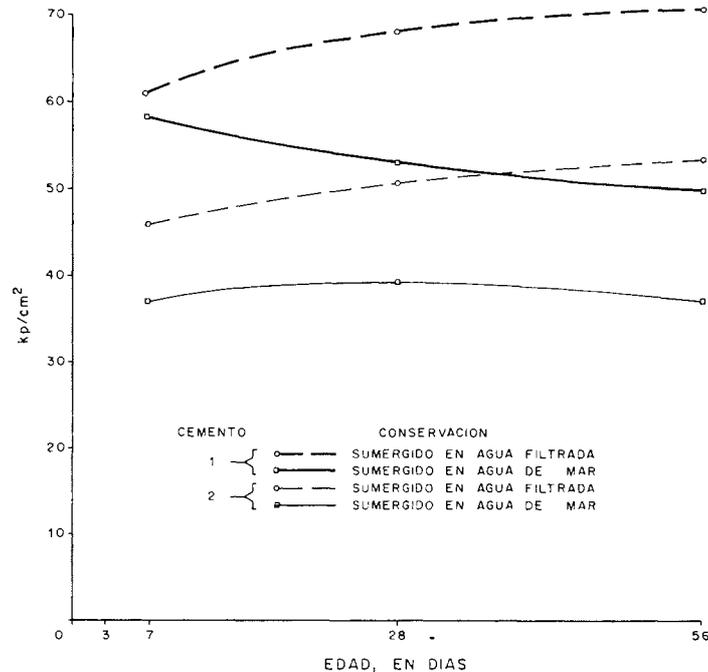


Fig. 2.—Resistencias a flexotracción (kp/cm²).

Las resistencias de las probetas conservadas en agua filtrada aumentan conforme lo hace el tiempo de conservación; los valores más altos corresponden a las probetas de mortero hechas con el cemento 1. Por el contrario, las resistencias de las probetas de mortero sumergidas en el agua de mar correspondientes al cemento 1 experimentan una disminución del 12 %, a 28 días, y del 15,5 %, a 56 días, con relación a los valores a 7 días; las resistencias de las probetas de mortero fabricadas con el cemento 2 permanecen prácticamente constantes en las tres edades consideradas.

En la figura 3 se encuentran representados los coeficientes de corrosión de ambos cementos, a las tres edades. Las probetas de mortero fabricadas con el cemento 1 experimentan, con relación al coeficiente a la edad de 7 días, una disminución del 22 y 27 % a las edades de 28 y 56 días, respectivamente; sin embargo, para las probetas del cemento 2 la disminución es 5 y 13 %. Los valores de dichos coeficientes a 28 y 56 días son del mismo orden para ambos cementos (0,76 y 0,71/0,70). Se considera, de acuerdo con el método de Koch-Steinegger, que un cemento es resistente a los sulfatos cuando R_t/R'_t , para $t = 56$ días, es $\geq 0,70$.

(*) Dadas las dimensiones de las probetas no se han determinado las resistencias mecánicas a compresión.

4.3. Estudio de la concentración iónica del medio

Los valores correspondientes al contenido de Ca (II), Mg (II), SO₄ (II), Cl (I), expresados en mg/l y a la alcalinidad total del medio, en mM/l de OH (I), al cabo de 56 días, de los sistemas mortero cemento 1-agua filtrada, mortero cemento 2-agua filtrada, mortero cemento 1-agua de mar, mortero cemento 2-agua de mar, se incluyen en la tabla 3. En los cuatro casos considerados ha aparecido, durante los 56 días, una nueva fase sólida formada por los compuestos que se indican en la tabla 4 y que se señalan en los difractogramas de las figuras 4a, 4b y 5a, 5b. En la tabla 4 se incluyen, a título orientativo, la intensidad de uno de los picos característicos de los compuestos cristalinos reseñados, así como la cantidad de fase sólida (mg/l).

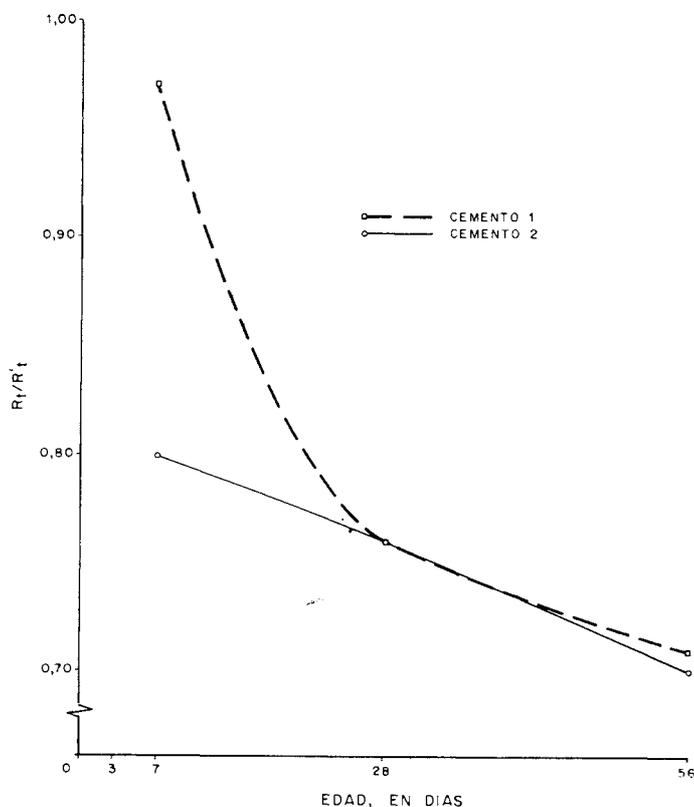


Fig. 3.—Evolución de los coeficientes de corrosión.

Sistemas: mortero-agua filtrada

Al cabo de estar sumergidas las probetas 56 días en agua filtrada, una vez curadas durante 22 días, existen en la misma 317 mg/l de Ca (II) para el cemento 1 y 540 mg/l para el cemento 2 (tabla 3). Del mismo modo hay una fase sólida, en ambos casos, formada por CaCO₃ (figuras 4a y 4b), que se presenta como calcita (669 mg/l y 778 mg/l, tabla 4). La alcalinidad total, expresada como mM/l de OH (I), es 14,9 y 26,5, respectivamente.

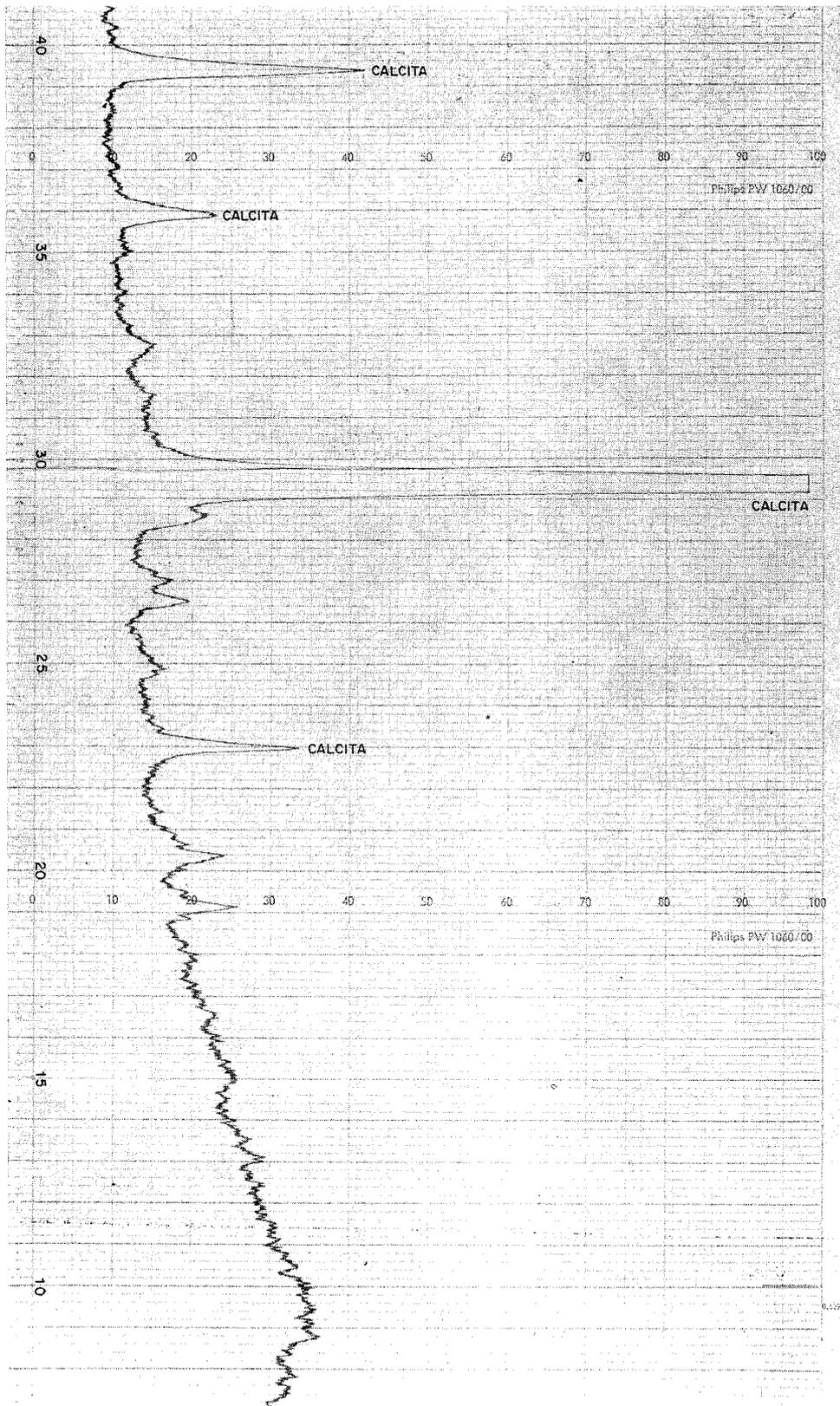


Fig. 4a.—CEMENTO 1. DRX de la fase sólida de los sistemas mortero-agua filtrada.

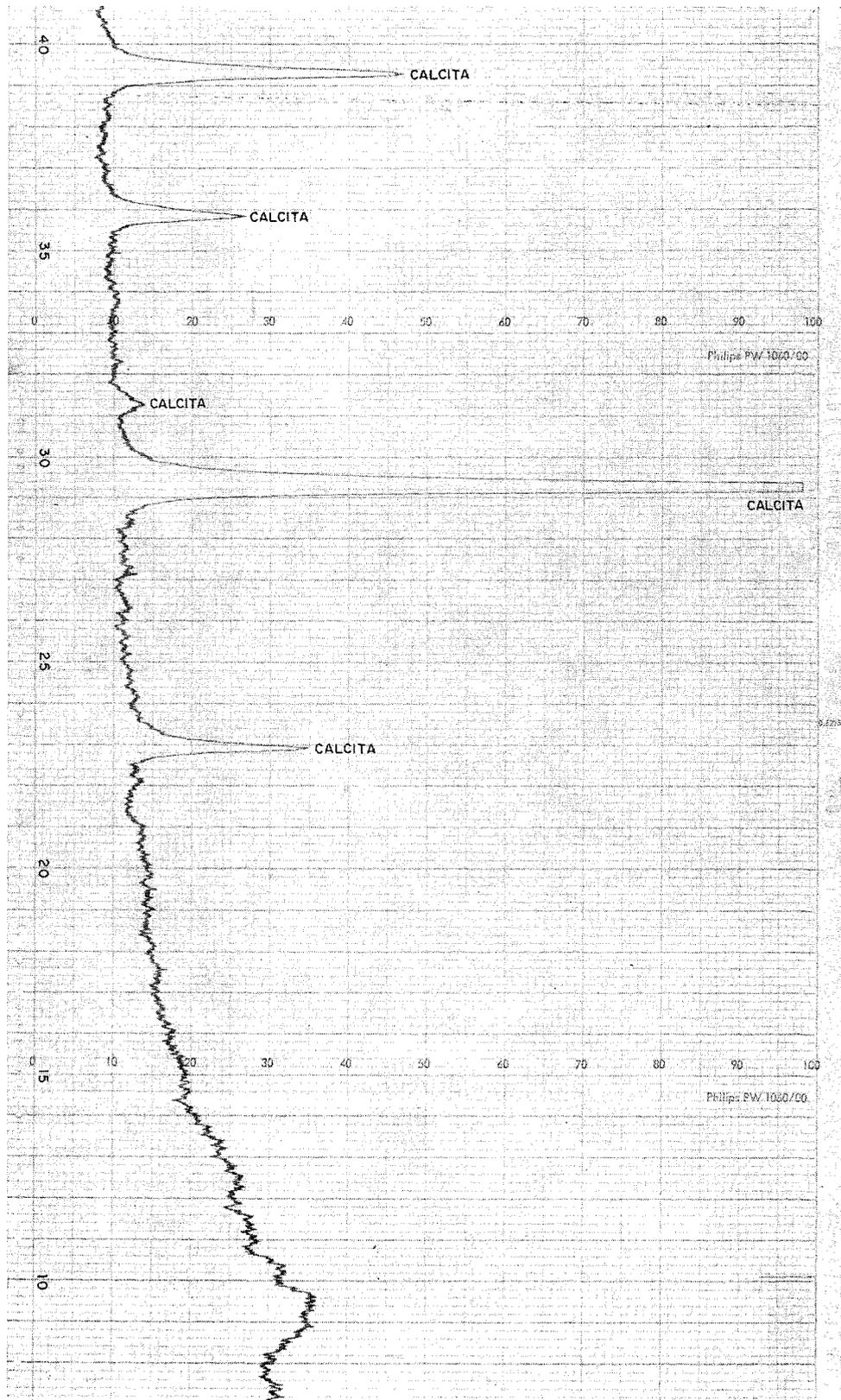


Fig. 4b.—CEMENTO 2. DRX de la fase sólida de los sistemas mortero-agua filtrada.

TABLA 3

Sistemas: mortero-agua filtrada y mortero-agua de mar.

Concentración iónica de las disoluciones (mg/l)

Determinación	Agua filtrada		Agua de mar		
	Cemento		Original	Cemento	
	1	2		1	2
Ca (II)	317	540	482	2.115	2.162
Mg (II)	0	0	1.402	0	0
SO ₄ (II)	0	0	2.880	1.736	1.925
Cl (I)	0	0	20.840	20.631	21.155
Alcalinidad total, en mM/l de OH (I)	14,9	26,5	2,6	11,1	9,3

TABLA 4

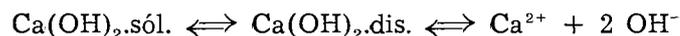
Sistemas: mortero-agua filtrada y mortero-agua de mar.

Fase sólida. Estudio por difracción de rayos X (intensidad en mm).

Compuesto	2 θ	Agua filtrada		Agua de mar	
		Cemento		Cemento	
		1	2	1	2
Mg(OH) ₂	18,4	0	0	17	45
Na ₂₁ MgCl ₃ (SO ₄) ₁₀	26,1	0	0	50	57
CaCO ₃	29,4	> 250	> 250	160	> 250
Cantidad mg/l	—	669	778	957	1.326

Como es sabido durante las reacciones de hidratación del cemento portland se forma tobermorita, a partir de C₃S y C₂S, y portlandita, compuesto este último que también se forma a partir del CaO libre.

La solubilidad del Ca(OH)₂, portlandita (pK = 5,3), en agua es función de la temperatura; a 20°C se disuelven 1.230 mg/l. Esta solubilidad favorece la reacción de hidratación liberándose más Ca(OH)₂ que pasa a la disolución en forma iónica con una velocidad progresivamente menor:



La disolución progresiva del Ca(OH)₂, que produce un incremento de la basicidad del medio, puede dar lugar a la destrucción de los restantes compuestos hidratados, siempre que, en un volumen constante, no se alcance antes la saturación de la disolución.

La fase sólida, figuras 4a y 4b, que aparece en estos sistemas en donde las probetas se encuentran sumergidas en un volumen constante de agua filtrada, está formada por CaCO_3 ($\text{pK} = 8,3$) debido a la reacción del Ca (II), en medio básico, con el CO_2 disuelto en el agua, según.

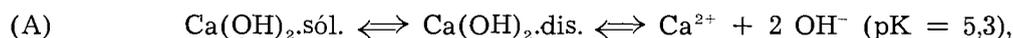


disminuyendo, cuando hay suficiente CO_2 , la basicidad del medio. La reacción con el CO_2 se favorece conforme se incrementa la cantidad de Ca (II) en la disolución.

Sistemas: mortero-agua de mar

En la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, electrolito débil, influye la presencia de otros iones no comunes, como sucede con el Na (I), Cl (I), etc., incrementándola por regla general, fenómeno conocido con el nombre de efecto salino.

Por otra parte, determinados iones no comunes pueden formar compuestos más estables que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sólido, como sucede con el Mg (II), en cuyo caso se desplaza el equilibrio iónico correspondiente, de acuerdo con las siguientes reacciones,



ya que $[\text{OH}^-]$ procedente de (A) es mayor que la que precisa la cantidad de Mg (II) presente en el agua de mar para que se cumpla:

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \geq P_s$$

El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sólido formado disminuye la basicidad del medio producida por la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y por tanto el valor del pH, en grado distinto según las condiciones, lo que hace que se disuelva más $\text{Ca}(\text{OH})_2$, avancen las reacciones de hidratación, continúe la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hasta que, en nuestro caso, desaparece el Mg (II) presente en el agua de mar (tabla 3), incrementándose la cantidad de Ca (II) en la disolución. El contenido de Ca (II) ha pasado de 482 mg/l a 2.115 y 2.162 mg/l según se trate del cemento 1 o del cemento 2, y la alcalinidad ha disminuido con relación a la del medio de los sistemas mortero-agua filtrada.

El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sólido se ha detectado en la fase sólida, tabla 4 y figuras 5a y 5b, y en la pasta enriquecida de cemento de las probetas de mortero hechas con ambos cementos, tabla 5 y figuras 7a y 7b.

La cantidad de Cl (I) es del mismo orden que la presente en el agua de mar (tabla 3), no habiendo experimentado prácticamente variación en el período de tiempo estudiado (56 días). Únicamente se ha detectado por difracción de rayos X en el compuesto cristalino D'Ansita que aparece en la fase sólida, $\text{Na}_{21}\text{MgCl}_3(\text{SO}_4)_{10}$, en una cantidad análoga tanto para el cemento 1 como para el cemento 2, tabla 4 y figuras 5a y 5b.

El ion SO_4 (II) del agua de mar (2.880 mg/l) experimenta una disminución en la fase líquida en ambos casos (1.736 y 1.925 mg/l); se ha identificado por difracción de rayos X en la fase sólida, formando el compuesto cristalino $\text{Na}_{21}\text{MgCl}_3(\text{SO}_4)_{10}$, y en la pasta enriquecida de los dos cementos como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figuras 5a, 5b y 7a, 7b).

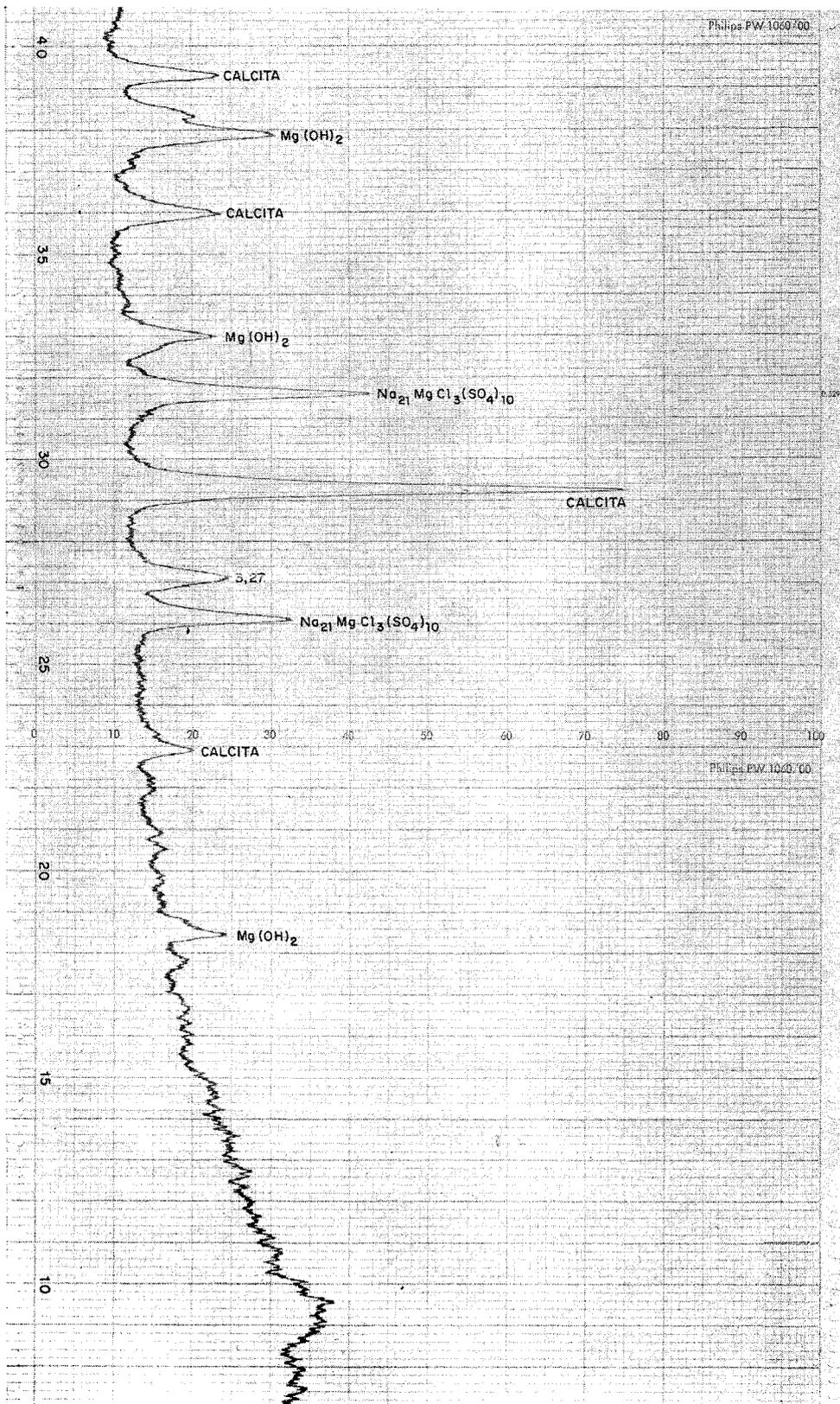


Fig. 5a.—CEMENTO 1. DRX de la fase sólida de los sistemas mortero-agua de mar.

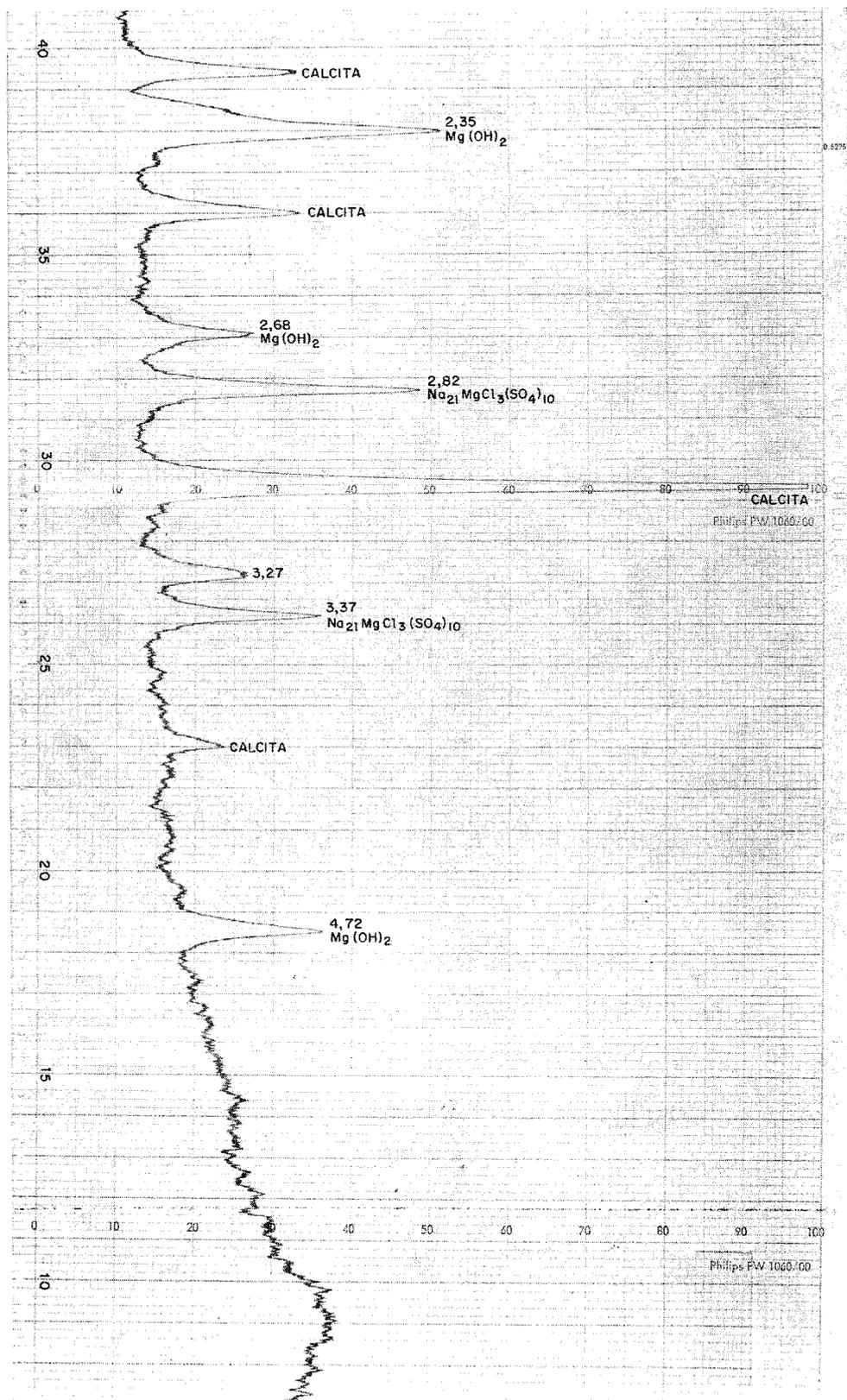


Fig. 5b.—CEMENTO 2. DRX de la fase sólida de los sistemas mortero-agua de mar.

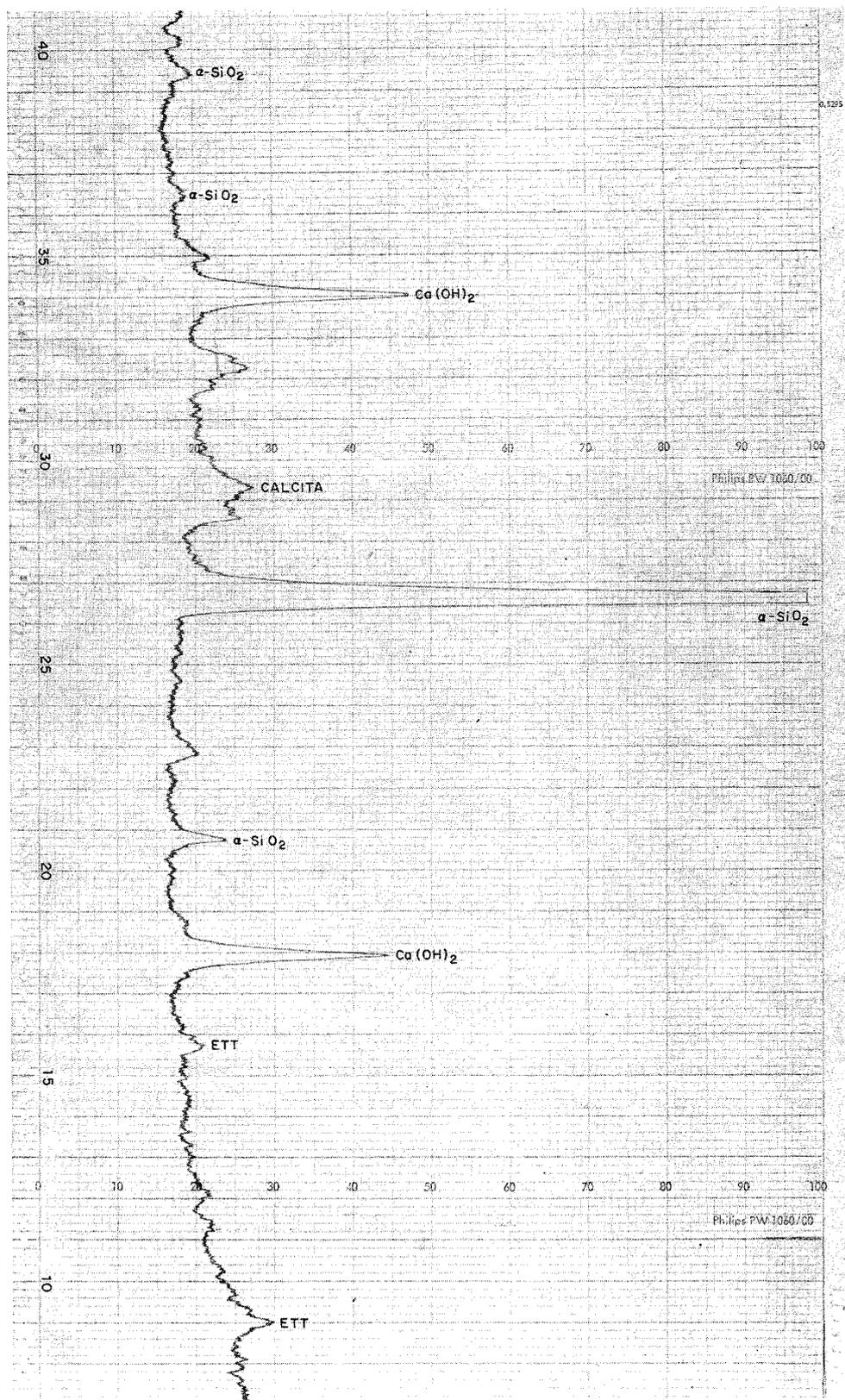


Fig. 6a.—CEMENTO 1. DRX de la pasta enriquecida de los sistemas mortero-agua filtrada.

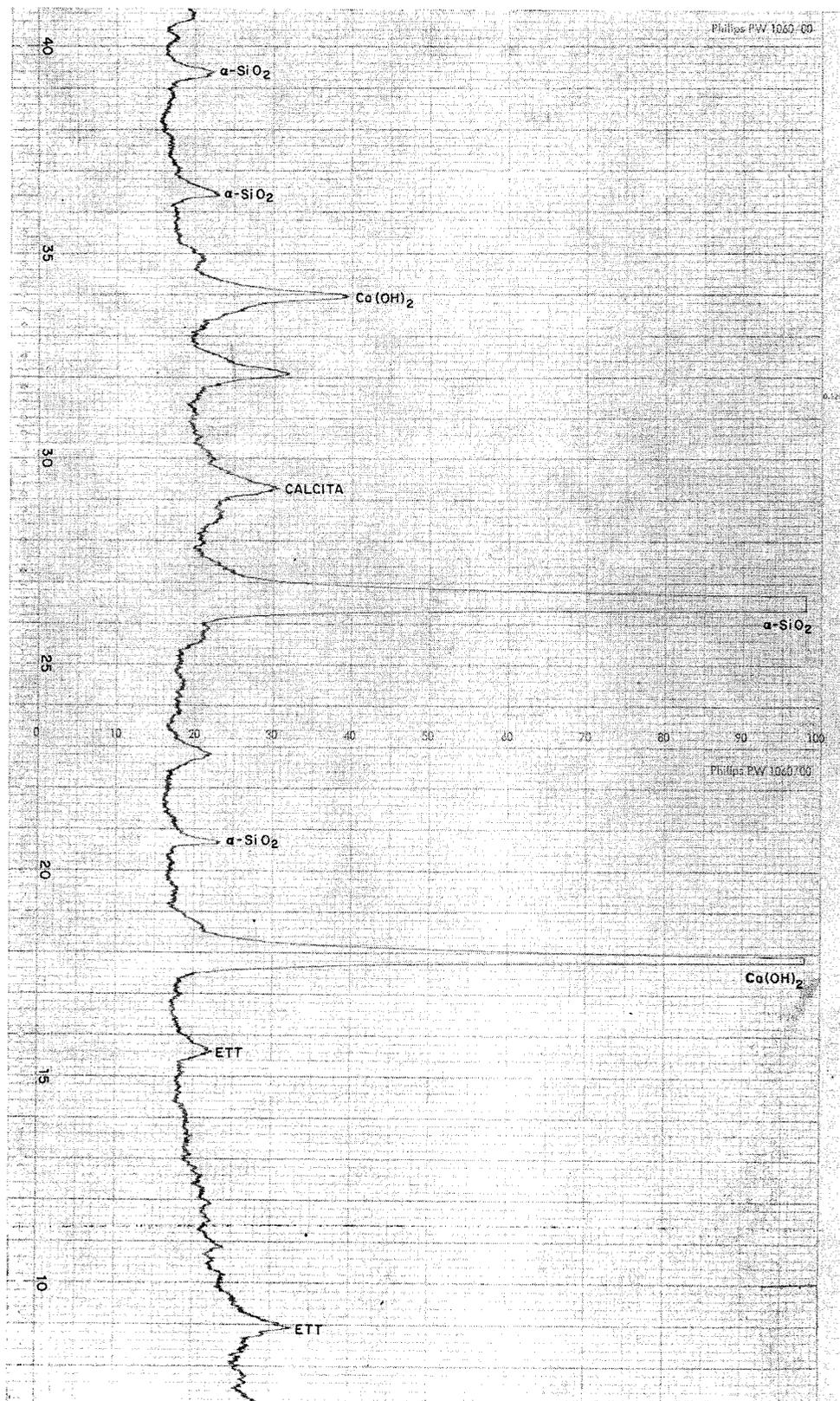


Fig. 6b.—CEMENTO 2. DRX de la pasta enriquecida de los sistemas mortero-agua filtrada.

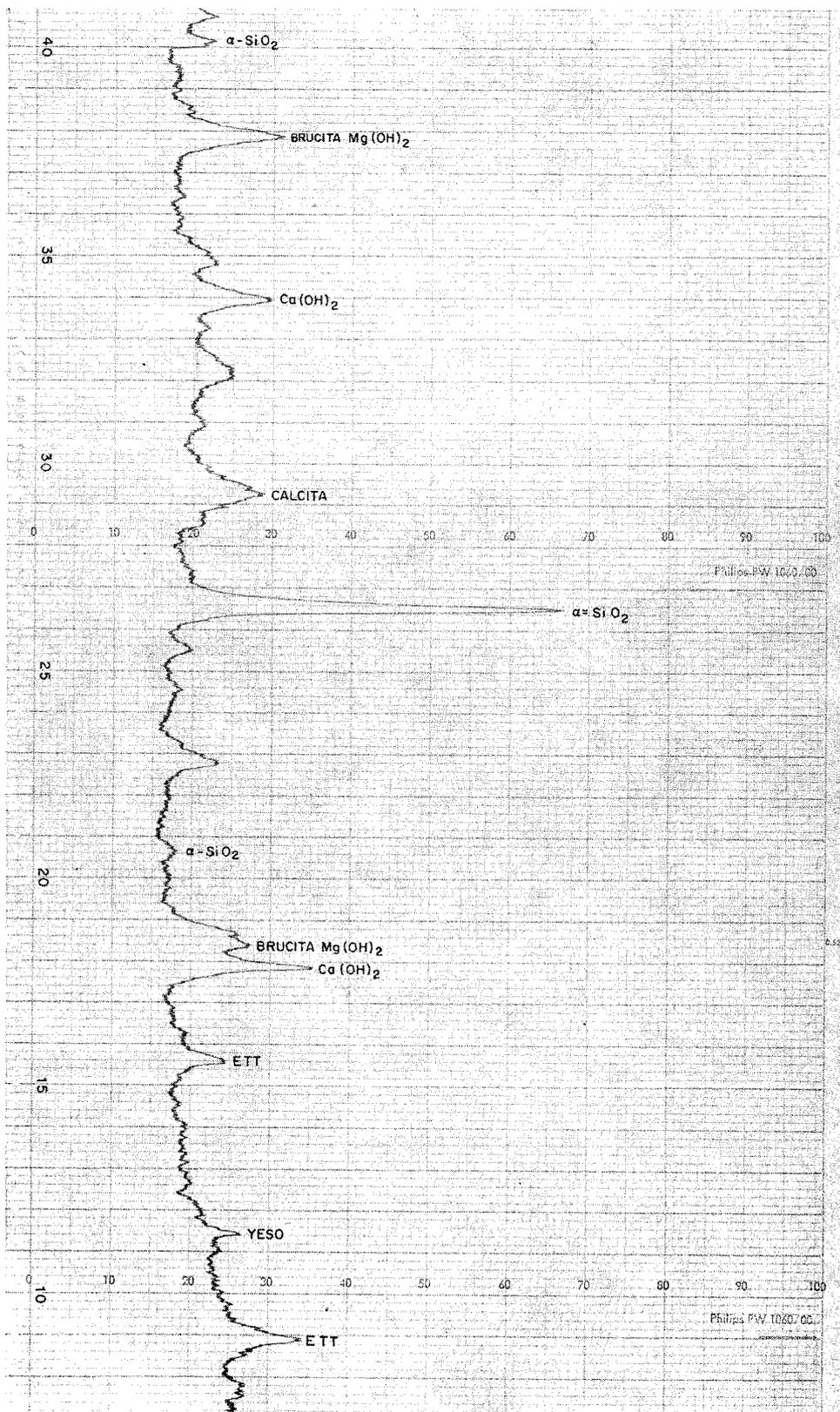


Fig. 7a.—CEMENTO 1. DRX de la pasta enriquecida de los sistemas mortero-agua de mar.

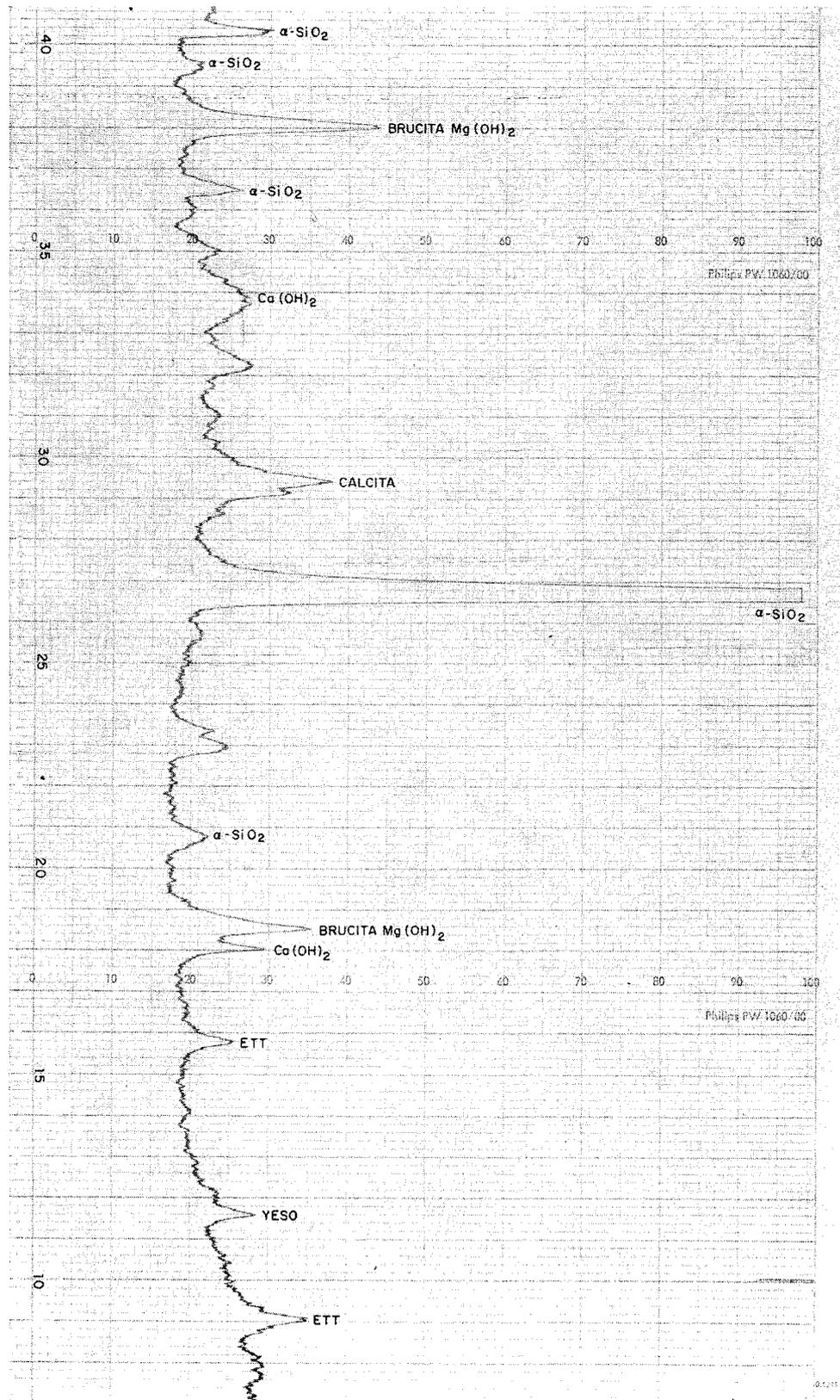


Fig. 7b.—CEMENTO 2. DRX de la pasta enriquecida de los sistemas mortero-agua de mar.

La formación y precipitación de los compuestos CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fundamentalmente de los dos primeros, tiene lugar en la zona superficial de las probetas (probetas 2 y 4 de la figura 8) avanzando lentamente hacia el interior produciendo la colmatación de los poros y, consiguientemente, una disminución de la permeabilidad y un aumento de la resistencia química.

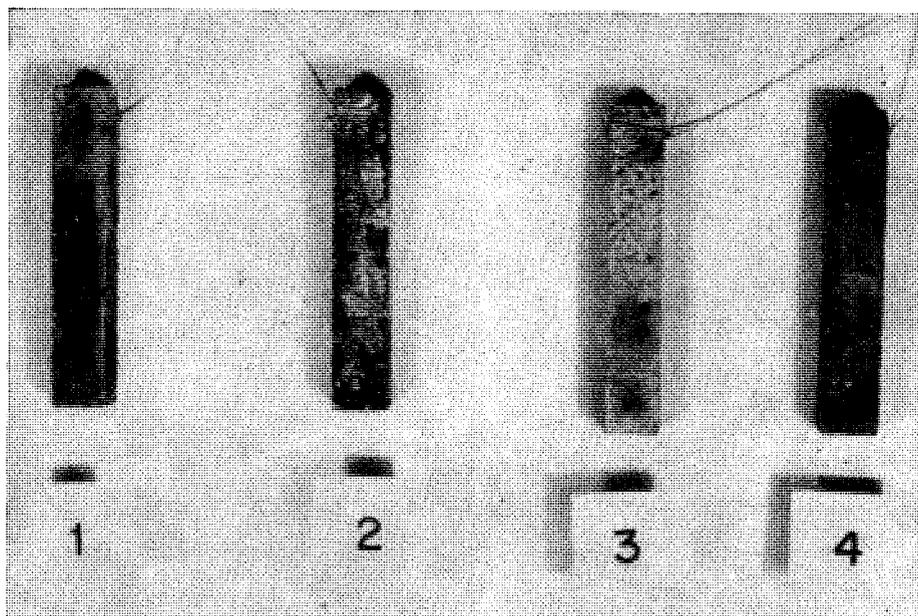


Fig. 8

1. Mortero cemento 2 -agua filtrada.
2. Mortero cemento 2 -agua de mar.

3. Mortero cemento 1 -agua filtrada.
4. Mortero cemento 1 -agua de mar.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se da cuenta del comportamiento de los morteros (1:3) hechos con dos cementos portland españoles, que responden a la siguiente composición potencial calculada (Bogue),

Cemento 1: $\text{C}_3\text{S} = 65,3 \%$; $\text{C}_2\text{S} = 6,8 \%$; $\text{C}_3\text{A} = 6,1 \%$; $\text{C}_4\text{AF} = 10,0 \%$,

Cemento 2: $\text{C}_3\text{S} = 58,6 \%$; $\text{C}_2\text{S} = 9,8 \%$; $\text{C}_3\text{A} = 3,9 \%$; $\text{C}_4\text{AF} = 15,2 \%$,

sumergidos en agua de mar, habiendo determinado la evolución de las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de $1 \times 1 \times 6$ cm y de los coeficientes de corrosión (Koch-Steinegger), así como la variación de la concentración iónica del agua filtrada y del agua de mar en donde se han sumergido las probetas durante 56 días, la composición estructural de la fase sólida formada y de la pasta enriquecida de cemento.

Las probetas de mortero se han curado durante 24 horas en recinto estanco a $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ con una humedad relativa superior a 95 % y, posteriormente, hasta 21 días bajo agua; a continuación se han sumergido en agua filtrada, unas series, y en agua de mar, otras series, que se encontraban en recipientes estancos; la temperatura ambiente ha sido $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$.

A partir de los datos experimentales se han obtenido las siguientes conclusiones:

Primera:

Las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero del cemento 1, sumergidas en agua de mar, experimentan una disminución, conforme aumenta el tiempo de inmersión (7, 28 y 56 días) mientras que las del cemento 2 permanecen prácticamente constantes; por el contrario, las resistencias de las probetas conservadas durante el mismo período de tiempo bajo agua filtrada, aumentan con el tiempo de conservación (22 + 7, 22 + 28 y 22 + 56 días).

Los coeficientes de corrosión, a 56 días, de ambos cementos son análogos (0,70 y 0,71).

Segunda:

La composición química del agua de mar, en donde han estado sumergidas las probetas de ambos cementos, experimentan cambios dignos de consideración que afectan principalmente al contenido de Mg (II), Ca (II) y SO₄ (II); de tal modo que para los dos cementos el primero llega a desaparecer, el segundo sufre un incremento superior al 300 % y el tercero una disminución mayor del 35 %. Por el contrario, el contenido de Cl (I) permanece prácticamente constante.

El agua filtrada, en la que se han conservado las probetas durante 56 días, presenta 317 y 540 mg/l de Ca (II), según se trate del cemento 1 o del 2.

Tercera:

Tanto en el agua de mar, como en el agua filtrada, en donde han estado sumergidas las probetas de mortero durante 56 días, aparece una fase sólida en la que se han identificado los compuestos cristalinos brucita, calcita y D'Ansita en el primer caso y calcita en el segundo.

La fase sólida formada es mayor en los sistemas mortero-agua de mar que mortero-agua filtrada. La cantidad de dicha fase sólida que corresponde al agua de mar o agua filtrada en donde se han conservado las probetas del cemento 2 es superior (~ 40 % y 16 %, respectivamente) a la del cemento 1.

Cuarta:

La composición estructural de la pasta enriquecida de cemento hidratado extraída de las probetas sumergidas en agua de mar experimenta, asimismo, cambios de consideración. Se han identificado por DRX los compuestos cristalinos ettringita en cantidad normal, yeso, portlandita, brucita y calcita.

En la pasta enriquecida de las probetas conservadas en agua filtrada, durante el mismo tiempo se han identificado ettringita en cantidad normal, portlandita y calcita, en mayor cantidad en la pasta del cemento 2.

Quinta:

El ataque químico de la pasta de cemento hidratado de las probetas de mortero por el agua de mar (sumergidas durante 56 días) es complejo. En este caso, se debe fundamentalmente a las reacciones del Mg (II) y, en menor grado, del SO₄ (II) presentes en el agua de mar, que han dado lugar a la formación de Mg(OH)₂ y CaSO₄·2H₂O en la pasta de cemento y de Mg(OH)₂ y Na₂₁MgCl₃(SO₄)₁₀ en la nueva fase sólida. Por otra parte, el CO₂ disuelto en el agua reacciona con el Ca(OH)₂ de la pasta y el Ca(OH)₂ de la disolución, en medio básico, produciendo CaCO₃.

Los compuestos que aparecen en la pasta enriquecida de cemento se han formado, especialmente, en las zonas superficiales de las probetas, actuando como medio protector que impide la penetración de los iones del agua de mar y que continúe el ataque químico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) IDORN, G. M.: *Durabilité des Bétons*. Colloque Int. RILEM. Praga (1962), págs. 351-355.
- (2) BOGUE, R. H.: *La Química del Cemento*. Edit. Dossat. Madrid (1952), págs. 572-573.
- (3) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: *Química del Cemento y del Hormigón*. Tipografía Artística. Madrid (1960), págs. 639-649.
- (4) BICZOK, I.: *La corrosión del hormigón y su protección*. Edic. Urmo, Bilbao (1972), págs. 148-151.
- (5) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: Loc. cit., págs. 340-354 y 633-648.
- (6) NICOL, A.: *Rev. Mat. de Const.*, 414, 74-76, (1950).
- (7) DURIEZ, M.: *Travaux*, 221, 189-199, (1953); 222, 259-265, (1953); 223, 285-290, (1953); 224, 319-327, (1953); 225, 349-353, (1953).
- (8) CAMPUS, F.: *Silic. Ind.*, 2, 79-88, (1963); e Int. Symp. RILEM, "Durability of Concrete"; Rapport Prelim.; Praha (1961), págs. 90-102.
- (9) ANONIMO: Note d'Inf. Techn. 57 del Cent. Scient. Tech. de la Const.; Bruselas, (1966), págs. 14.
- (10) GARCIA DE PAREDES, P.: Monografía n.º 232. IETec; Madrid (1963).
- (11) BROCARD, J. et CIRODDE, R.: *Bull. RILEM*, 32, 323-329. (1966).
- (12) BROCARD, J. et CIRODDE, R.: Int. Symp. RILEM, "Durability of Concrete"; Final Rep. Praha, (1962), páginas 285-293.
- (13) LYSE, I.: Int. Symp. RILEM, "Durability of Concrete"; Rapport. Prel.; Praha, (1961), págs. 183-191.
- (14) COURCAMBECK, P.; DUHOUX, L. et TESSIER, A.: Int. Symp. RILEM, "Durability of Concrete"; Rapport Prel.; Praha, (1961), págs. 233-247.
- (15) WESCHE, K.: *Bull. RILEM*, 32, 291-293, (1966).
- (16) WESCHE, K. and MANGEL, S.: *Bull. RILEM*, 32, 295-297, (1966).
- (17) GJÖRV, O. E.; GUKILD, I. and SUNDH, H. P.: *Bull. RILEM*, 32, 305-322, (1966).
- (18) GJÖRV, O. E.: *Durability of Reinforced Concrete Wharves in Norwegian Harbours*. Edit. Ingeniørforlaget A/S, Oslo, (1968); págs. 157-159.
- (19) SMOLCZYK, H. G.: *Bull. RILEM*, 32, 299-304, (1966).
- (20) DUHOUX, L. et TESSIER, A.: *Bull. RILEM*, 32, 268-278, (1966).
- (21) DURIEZ, M.; según LEA, F. M.: *Bull. RILEM*, 30, 59-60, (1966).
- (22) RIO, A. et CELANI, A.; según LEA, F. M.: *Bull. RILEM*, 30, 62-63, (1966).
- (23) TEMUTASSE, M.; VAN BEMST, A. et DE KEYSER, W. L.; según LEA, F. M.: *Bull. RILEM*, 30, 64, (1966).
- (24) SOUSA COUTINHO, A. de et PERES RODRIGUES, F. M. según LEA, F. M.: *Bull. RILEM*, 30, 65, (1966).
- (25) NIELSEN, K. E. C.; según LEA, F. M.: *Bull. RILEM*; según LEA, F. M.: *Bull. RILEM*, 30, 65, (1966).
- (26) KUENNING, W. H.: *Highway Res. Rec.*, 113, 43-87, (1966).
- (27) MATHER, B.: *Highway Res. Rec.*, 113, 33-42, (1966).
- (28) KREMSER, H.: *Zement-Kalk-Gips*, 3, 134-137, (1968).
- (29) DUTRON, R. et PLISNIER, J.: *Cent. Nat. de Rech. Scient. et Techn. pour L'Ind. Ciment*; RR-CRIC-28-f (1970).
- (30) KALOUSEK, G. L. and BETON, E. J.: *J. Amer. Conc. Inst.*; 67-9, 187-192, (feb. 1970).
- (31) STROPOE, A.: *La durabilité du béton*. Edit. Eyrolles, Paris (1970), págs. 151 a 157.
- (32) BICZOK, I.: Loc. cit., págs. 291-296.
- (33) GJÖRV, O. E.: *J. Amer. Conc. Inst.*, 1, 60-67 (1971).
- (34) PELTIER, R.: *Rev. des Mat.*, 680, 31-44, (1973).
- (35) BASILIO, F. de A.: Conferencia pronunciada en la Universidad Federal de Brasilia, (1974).
- (36) GERWICK, B. C.: *Handbook of Conc. Eng.*; Fintel, M. Van Nostrand, Reinhold, Co.; New York (1974), págs. 617-619.
- (37) ANONIMO: *Handbook of Conc. Eng.*; Fintel, M.; Van Nostrand, Reinhold Co.; New York (1974), página 178.
- (38) REGOURD, M.; HORNAIN, H. et MORTUREUX, B.: *Rev. des Mat.*, 687, 67-79, (1974).
- (39) REGOURD, M.: *Ann. Inst. Techn. du Bât. et des Trav. Public.*, 329, 86-102, (1975).
- (40) COLLEPARDI, M.; GUELLA, S. M. e VALENTE, M.: *L'Ind. Ital del Cemento*, 10, notiz. 5-9, (1967).
- (41) DELLA LIBERA, G.: *L'Ind. del Cemento*, 11, notiz. 4-8, (1976).
- (42) DZULYNSKI, M.: Comunicación RILEM-4CDC-Durabilité des bétons. (1976).
- (43) LOCHER, F.: *Proceed. of the Fifth Int. Symp. on the Chem. of Cement*. Tokio, (1968); págs. 328-335.
- (44) RIEDEL, W.: *Zement-Kalk-Gips*, 6, 286-296, (1973).
- (45) RC-75: MOP. Madrid, (1975).