

# Modelización termodinámica del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C, en sistema cerrado y abierto

## *Thermodynamic modelling of the CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O closed and open system at 25 °C*

J. AGUILERA, M. T. BLANCO-VARELA, S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ  
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

Fecha de recepción: 12-XII-02

Fecha de aceptación: 20-I-03

ESPAÑA

### RESUMEN

En este trabajo se estudia el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, cerrado y a 25 °C a través de cálculos termodinámicos, y se determina el rango de concentración de ion carbonato en el que son estables cada una de las fases del sistema. Se concluye que la portlandita (CH) y el gel CSH son estables para concentraciones de ion carbonato iguales o inferiores a 7,62 x 10<sup>-3</sup> mM/kg y 1,62 x 10<sup>-2</sup> mM/kg respectivamente. El rango de pH en el que el gel CSH es estable en el sistema es 10,18-10,48.

También se estudia el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C, en sistema abierto a PCO<sub>2</sub> constante e igual a la de dicho gas en la atmósfera, encontrando que solo la sílice hidratada (SH) y la calcita son estables en dicho sistema.

**PALABRAS CLAVE:** cemento, carbonatación, modelización termodinámica

### 1. INTRODUCCIÓN

El CO<sub>2</sub> atmosférico interacciona con la pasta de cemento hidratada produciendo su carbonatación. El CO<sub>2</sub> se disuelve en el agua o en la disolución acuosa que rellena los poros del hormigón produciendo ácido carbónico, bicarbonatos y carbonatos en función del pH. Tanto el ácido carbónico como el bicarbonato, reaccionan con el CH produciendo CaCO<sub>3</sub>.

Es esta reacción de carbonatación de la portlandita la que frecuentemente se usa en la literatura para describir la carbonatación de la pasta de cemento en el hormigón (1-4). Sin embargo esto es una simplificación toda vez que tanto los aluminatos cárnicos hidratados como el gel CSH se carbonatan (5,6).

### SUMMARY

This paper reports on a thermodynamic calculation-based study of the CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O closed system at 25 °C, conducted to determine the range of carbonate ion concentrations at which each phase of the system is stable. Portlandite (CH) and the CSH gel were found to be stable for carbonate ion concentrations of less than or equal to 7,62 x 10<sup>-3</sup> mM/kg and 1,62 x 10<sup>-2</sup> mM/kg, respectively. The CSH gel was found to remain stable in the system at pH values ranging from 10.18 to 10.48.

In the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O open system at 25 °C, likewise studied, with PCO<sub>2</sub> held constant at atmospheric values, only hydrated silica (SH) and calcite were found to be stable.

**KEYWORDS:** cement, carbonation, thermodynamic modelling

### 1. INTRODUCTION

Cement paste is carbonated when it interacts with atmospheric CO<sub>2</sub>, which dissolves in the water or the aqueous solution, filling the pores in the concrete to produce carbonic acid, bicarbonates or carbonates, depending on the pH. Both carbonic acid and bicarbonate react with CH to yield CaCO<sub>3</sub>.

This portlandite carbonating reaction is frequently used in the literature to describe the carbonation of cement paste in concrete (1-4). This, however, is a simplification, since both the hydrated calcium aluminates and the CSH gel are likewise carbonated (5,6).

Bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> afectan a los hidratos del cemento, el CH se transforma en calcita lo que se encuentra ampliamente reflejado en la bibliografía (7,8). El gel CSH reacciona con el CO<sub>2</sub> para formar gel SH y calcita (6, 20). Suzuki (20) desarrolló un modelo para la carbonatación que se basa en la transformación del gel CSH en calcita y gel de sílice. Es importante destacar que el CaCO<sub>3</sub> presenta en realidad 3 polimorfos cristalinos: calcita, aragonito y vaterita, aunque únicamente consideraremos la calcita a efectos de cálculos termodinámicos a 25 °C.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el sistema cerrado CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, a 25 °C, por medio de cálculos termodinámicos a fin de determinar el rango de concentraciones de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> en disolución en el que son estables las fases sólidas del sistema. Es también objetivo del trabajo estudiar la estabilidad de las fases sólidas del sistema cuando Éste es abierto, con una presión parcial de CO<sub>2</sub> constante (PCO<sub>2</sub> = 10<sup>-3.5</sup>) e igual a la de dicho gas en la atmósfera.

El sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O contiene dos subsistemas: CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, y CaO-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

La modelización termodinámica del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O presenta dificultades debido a la naturaleza de su principal fase hidratada, el gel CSH. Este gel es metacstable con respecto de las fases cristalinas como jennita y tobermorita, aunque es sabido que persiste incluso en muestras muy viejas. Además tiene una composición variable y su disolución es incongruente cuando la relación Ca/Si es alta. Con estas premisas han de hacerse ciertas aproximaciones a fin de poder modelizar termodinámicamente el sistema. Estas aproximaciones son: ignorar la existencia de fases cristalinas en el equilibrio, considerar varios geles CSH diferentes con relaciones Ca/Si constantes y asignar a cada uno de estos geles una ecuación y una solubilidad.

En la bibliografía se encuentran diversos modelos (9-11), que consideran la existencia de dos tipos de gel CSH. En este trabajo se parte del modelo propuesto por Stronach (12) que considera 3 geles CSH con relaciones Ca/Si de 1.8; 1.1 y 0.8 (a los que asigna una solubilidad, y con una única línea continua de solubilidad). Los modelos propuestos por Damidot et al. (11) y Stronach (12) son muy similares si bien en el de este último el gel CSH (1.8) es metaestable respecto del gel CSH (0.8), a menos que sea estabilizado por la adición de gel CSH (1.1) o de Ca(OH)<sub>2</sub>. A pesar de esa diferencia ambos modelos presentan cálculos de curvas de solubilidad bastante similares. El cálculo del producto de solubilidad del gel CSH es muy difícil debido a su composición variable (13-15).

*Low CO<sub>2</sub> concentrations affect cement hydrates, converting CH into calcite, a process extensively discussed in the literature (7,8). CSH gel reacts with CO<sub>2</sub> to form SH gel and calcite (6, 20). Suzuki (20) developed a model for carbonation based on the conversion of CSH gel into calcite and silica gel. Although CaCO<sub>3</sub> actually occurs in three polymorphous crystalline structures - calcite, aragonite and vaterite - only calcite was considered in the thermodynamic calculations at 25 °C discussed here.*

*The purpose of this study was to analyse the CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O closed system at 25 °C using thermodynamic calculations in order to determine the range of dissolved CO<sub>3</sub><sup>=</sup> concentrations at which the solid phases of the system are stable. A second objective consisted in studying the stability of the solid phases of the system under open conditions at a constant CO<sub>2</sub> partial pressure (PCO<sub>2</sub> = 10<sup>-3.5</sup>) equal to the atmospheric pressure of the gas.*

*The CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system comprises two subsystems: CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, and CaO-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.*

*The difficulties surrounding thermodynamic modelling of the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system are due to the nature of its main hydrated phase, CSH gel. Metastable with respect to crystalline phases such as jennite and tobermorite, this gel is nonetheless known to persist in very old samples. Furthermore, when the Ca/Si ratio is high, gel composition is variable and its solubility is incongruent. In view of the foregoing, certain approximations must be made prior to thermodynamic system modelling, namely: ignore the existence of crystalline phases under equilibrium conditions and consider several different CSH gels with constant Ca/Si ratios, assigning each of these gels an equation and a solubility value.*

*A number of models that make provision for two types of CSH gel are described in the literature (9-11). The starting point for this study was the model proposed by Stronach (12), which covers three CSH gels with Ca/Si ratios of 1.8, 1.1 and 0.8 (each of which is assigned a solubility value and a single continuous solubility curve). The models proposed by Damidot et al. (11) and Stronach (12) are very similar, although in the latter, CSH gel (1.8) is metastable with respect to CSH gel (0.8) unless stabilised by adding CSH gel (1.1) or Ca(OH)<sub>2</sub>. Despite this difference the two models show rather similar solubility curve calculations. The CSH gel solubility product is very difficult to calculate due to the variability in gel composition (13-15).*

Los cálculos termodinámicos del sistema CaO-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O revelan la existencia de dos únicas fases estables a 25°C, la portlandita y la calcita y de un único punto invariante donde coexisten ambas fases sólidas con una disolución de composición constante (16-17).

## 2. EXPERIMENTAL

Todos los cálculos termodinámicos se hicieron utilizando el programa PHRQPITZ. Este programa se basa en el programa PHREEQE (18) que usa tanto la ecuación extendida de Debye-Hückel como la de Davies para determinar la actividad de las especies y, consecuentemente, su aplicación está limitada a disoluciones con fuerzas iónicas inferiores a 0,5 molar. El programa PHRQPITZ (19) usa las ecuaciones de Pitzer y permite trabajar con disoluciones más concentradas.

Para simplificar los cálculos, la especiación se llevó a cabo en los sistemas cerrados considerando que:

- La concentración de iones H<sup>+</sup> se puede despreciar respecto a la de iones OH<sup>-</sup>, debido a los altos valores de pH del sistema.
- Ca<sup>2+</sup> es la única forma iónica que contiene el ion calcio en la disolución.
- CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> es la única forma iónica que contiene iones carbonato en la disolución.
- H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es la forma en que se encuentra el silicio en la disolución.

Los valores del producto de solubilidad de las distintas fases estables en el sistema se han recogido de la base de datos del programa informático utilizado, cuyos valores proceden de la bibliografía.

## 3. RESULTADOS

### A) Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O cerrado a 25 °C

El sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O es cuantitativamente el más importante y las fases en él contenidas son las responsables de la mayor parte de las propiedades mecánicas y adherentes del cemento hidratado. Como ya se ha mencionado, en este sistema se encuentran presentes 5 sólidos estables a 25 °C: CH, CSH(0.8), CSH(1.1), CSH(1.8) y SH (12). Se recalcularó la composición de las soluciones en los principales puntos del sistema, determinándose los puntos invariantes, los resultados se muestran en la Tabla 1.

### B) Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O cerrado a 25 °C

En el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O se han identificado 6 fases estables a 25 °C: CH, gel CSH

The thermodynamic calculations for the CaO-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system revealed the existence of only two stable phases at 25°C, portlandite and calcite, and a single invariant point where the two solid phases co-exist in a solution with a constant composition (16-17).

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

All the thermodynamic calculations were performed with the PHRQPITZ program, based in turn on the PHREEQE program (18). As the latter uses both the extended Debye-Hückel and Davies equations to determine species activity, it is limited in its application to solutions with ionic strengths of under 0.5 M. The PHRQPITZ program (19), on the contrary, uses the Pitzer equations and is therefore suitable for solutions with higher concentrations.

To simplify the calculations, speciation was conducted in the closed systems assuming that:

- H<sup>+</sup> ion concentration is negligible with respect to OH<sup>-</sup> ion concentration, due to the high pH values prevailing in the system.
- Ca<sup>2+</sup> is the only ionic form in the solution containing the calcium ion.
- CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> is the only ionic form in the solution containing carbonate ions.
- Silicon is present in the solution in the form of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

The values of the solubility product for the various stable phases in the system were taken from the database associated with the computer program used, values which were drawn, in turn, from the literature.

## 3. RESULTS

### A) CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O closed system at 25 °C

The various phases of the quantitatively predominant CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system are responsible for most of the mechanical and adhesive properties of hydrated cement. As noted above, there are five stable solids in this system at 25 °C.: CH, CSH(0.8), CSH(1.1), CSH(1.8) and SH (12). Composition of the solution at the main points in the system was recalculated as shown in Table 1.

### B) CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O closed system at 25 °C

Six stable phases were identified in the CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C: CH, CSH(0.8),

(0.8), gel CSH (1.1), gel CSH (1.8), SH amorfico y calcita. Se calculó la composición de las soluciones en los principales puntos del sistema, determinándose los puntos invariantes, los resultados se muestran en la Tabla 2.

*CSH(1.1), CSH(1.8), amorphous SH and calcite. Composition of the solution at the main points in the system was calculated, and invariant points determined. Table 2 gives the composition of the foregoing points.*

**TABLA 1/TABLE 1**  
Composición de las soluciones en los principales puntos del sistema cerrado  
 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a 25 °C  
*Composition of the solution at the main points in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  closed system at 25 °C*

Punto <i>Point</i>	Fases Sólidas en Equilibrio <i>Solids in Equilibrium</i>	Concentraciones (mM/kg) <i>Concentration (mM/kg)</i>		pH
		Ca	Si	
1	SH	0	1.41	6.38
2	SH-CSH(0.8)	1.53	4.20	10.18
3	CSH(0.8-1.1)	1.25	1.47	10.91
4	CSH(1.1)	10.04	$3.98 \times 10^{-2}$	11.03
5	CSH(1.1-1.8)	19.33	$2.45 \times 10^{-2}$	12.43
6	CSH1.8-CH	21.92	$1.85 \times 10^{-2}$	12.48
7	CH-H <sub>2</sub> O	21.91	0	12.48

**TABLA 2/TABLE 2**  
Composición de las soluciones en los principales puntos del sistema cerrado  
 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  a 25 °C  
*Composition of the solution at the main points in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  closed system at 25 °C*

Punto <i>Point</i>	Fases Sólidas en Equilibrio <i>Solids in Equilibrium</i>	Concentraciones (mM/kg) <i>Concentration (mM/kg)</i>		pH
		Ca	Si; $\text{CO}_3^{2-}$	
8	Cal.-H <sub>2</sub> O	Ca=0.13	Si=0; $\text{CO}_3^{2-}=0.13$	9.93
9	CH-Cal.	Ca=21.92	Si=0; $\text{CO}_3^{2-}=7.63 \times 10^{-3}$	12.48
10	CSH(1.8)-Cal-CH	Ca=21.93	Si= $1.85 \times 10^{-2}$ ; $\text{CO}_3^{2-}=7.63 \times 10^{-3}$	12.48
11	CSH(1.8-1.1)-Cal.	Ca=19.34	Si= $2.45 \times 10^{-2}$ ; $\text{CO}_3^{2-}=7.69 \times 10^{-3}$	12.43
12	CSH(1.1-0.8)-Cal.	Ca=1.26	Si=1.47; $\text{CO}_3^{2-}=1.31 \times 10^{-2}$	10.91
13	CSH(0.8)-Cal-SH	Ca=1.54	Si=4.20; $\text{CO}_3^{2-}=1.63 \times 10^{-2}$	10.18
14*	SH-Cal*	Ca=0.28	Si=1.65; $\text{CO}_3^{2-}=0.28$	9.15
15*	CSH(0.8)-Cal*	Ca=1.25	Si=1.54; $\text{CO}_3^{2-}=1.32 \times 10^{-2}$	10.88
16*	CSH(1.1)-Cal*	Ca=1.24	Si=1.12; $\text{CO}_3^{2-}=1.29 \times 10^{-2}$	11.03

\* puntos singulares, no invariantes  
*singular, no invariant points*

TABLA 3/TABLE 3

Composición de los puntos del sistema abierto  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$   
*Composition of the points in the  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  open system at  $25^\circ\text{C}$  and  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$*

Nº	Fases Sólidas en Equilibrio <i>Solids in Equilibrium</i>	Concentraciones (mM/kg.) <i>Concentration (mM/kg)</i>	pH
1	Cal.	Ca=0.52; Si=0; C* = 1.04	8.30
2	Cal-SH	Ca=0.53; Si=1.45; C* = 1.03	8.30
3	SH	Ca= 0; Si=1.41; C** = $1.29 \times 10^{-2}$	5,65

\* Especie predominante (97%) :  $\text{HCO}_3^-$     \*\* Especie predominante (83%) ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$   
*Predominant species (97%):  $\text{HCO}_3^-$     Predominant species (83%):  $\text{H}_2\text{CO}_3$*

### C) Sistema $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ abierto a $\text{PCO}_2 = 10^{-3.5}$ , a $25^\circ\text{C}$

Al calcular este sistema abierto y por tanto en equilibrio con la concentración de  $\text{CO}_2$  de la atmósfera se observa que solo la calcita y el SH son estables. Tanto el CH como los geles CSH se descomponen por reacción con el  $\text{CO}_2$  formando calcita o calcita y SH respectivamente. En la Tabla 3 se presenta la composición de los puntos del sistema.

### 4. DISCUSIÓN

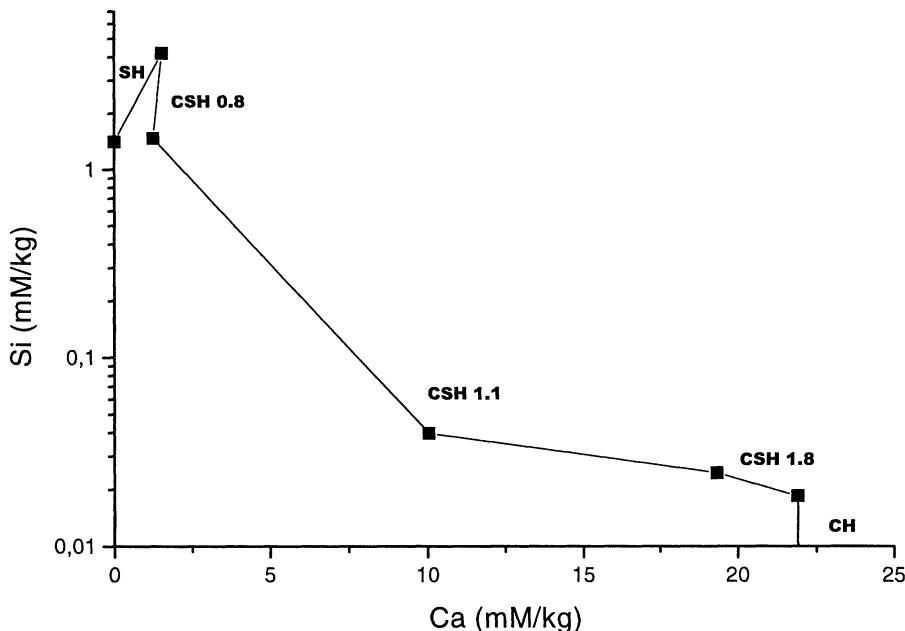
En la Figura 1 se muestran las curvas de solubilidad de las distintas fases así como los puntos invariantes del sistema cerrado  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

### C) $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ open system, with $\text{PCO}_2 = 10^{-3.5}$ at $25^\circ\text{C}$

*Only calcite and SH were found to be stable when calculations were performed for this open system, in equilibrium with the  $\text{CO}_2$  in the atmosphere. Both CH and the CSH gels decompose when they react with  $\text{CO}_2$ , to form calcite or calcite and SH, respectively. The composition at the system points is given in Table 3.*

### 4. DISCUSSION

*Figure 1 shows the solubility curves for the different phases and invariant points in the  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  closed system at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ .*

Figura 1.- Diagrama del sistema cerrado  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ .Figure 1.-  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  closed system phase diagram at  $25^\circ\text{C}$ .

En ella se puede observar cómo el gel CSH (1.1) es estable en un amplio rango de concentraciones de silicio y calcio. El gel CSH (1.8) es estable únicamente para concentraciones de silicio muy bajas mientras el gel CSH (0.8) lo es para concentraciones altas de silicio. Es destacable el amplio rango de pH donde el gel CSH permanece estable (10.18-12.48).

En el sistema  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  no existen compuestos cuaternarios, y son seis las fases sólidas estables (la nueva fase estable que aparece es la calcita) y cuatro los nuevos puntos invariantes donde coexisten 3 fases sólidas y una disolución de composición constante.

La Figura 2 muestra el diagrama del sistema cerrado  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C, en mM/kg.

*It will be noted that CSH (1.1) gel was found to remain stable over a broad range of silicon and calcium concentrations. CSH (1.8) gel was only stable for very low silicon concentrations, whereas CSH gel (0.8) was stable for high silicon concentrations. Attention is drawn to the wide pH range over which the CSH gel remained stable (10.18-12.48).*

*No quaternary hydrates were observed in the  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  system, which has six stable solid phases (calcite being the sixth) and four new invariant points where three solid phases are in equilibrium with a solution whose composition remains constant.*

*Figure 2 shows the  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  closed system phase diagram at 25 °C, in mM/kg.*

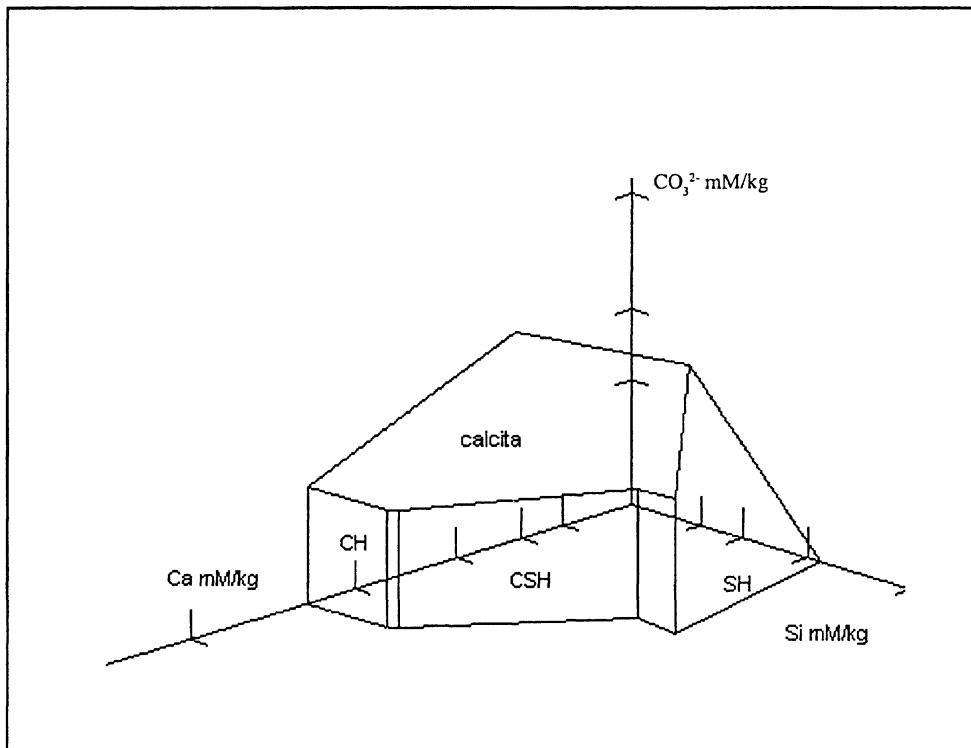


Figura 2.- Diagrama del sistema cerrado  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C, en mmoles/kg.

Figure 2.-  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  closed system phase diagram at 25 °C, in mM/kg.

Se pueden definir los siguientes intervalos y las fases estables en él, en función del incremento de la concentración del carbonato expresada en mM/mg.

$$\text{CO}_3^{2-} < 7.63 \times 10^{-3}$$

$$7.63 \times 10^{-3} < \text{CO}_3^{2-} < 7.64 \times 10^{-3}$$

*The stable phases observed in the system varied depending on the carbonate concentration expressed in mM/kg as shown in the chart below.*

CH, CSH (0.8), CSH (1.1), CSH (1.8) y SH

CH, CSH(0.8),(1.1),(1.8), SH y calcita

$7.63 \times 10^{-3} < \text{CO}_3^{2-} < 7.69 \times 10^{-3}$	CSH (0.8), (1.1), (1.8), SH y calcita
$7.69 \times 10^{-3} < \text{CO}_3^{2-} < 1.31 \times 10^{-2}$	CSH (0.8), CSH (1.1), SH y calcita
$1.31 \times 10^{-3} < \text{CO}_3^{2-} < 1.63 \times 10^{-2}$	CSH (0.8), SH y calcita
$\text{CO}_3^{2-} > 1.63 \times 10^{-2}$	SH y calcita

A la vista de estos intervalos se puede decir que una pequeña concentración de iones  $\text{CO}_3^{2-} = 7.63 \times 10^{-3}$  mM/kg, da lugar a la aparición de una nueva fase, calcita y que tanto el CH como el gel CSH (1.8) se desestabilizan con muy poca concentración de carbonatos adicional ( $7.63 \times 10^{-3}$  y  $7.69 \times 10^{-3}$  mM/kg respectivamente). Sin embargo, es necesaria mayor concentración de carbonatos para desestabilizar los geles más pobres en calcio:  $1.31 \times 10^{-2}$  y  $1.63 \times 10^{-2}$  mM/kg respectivamente.

Los cálculos termodinámicos en el sistema cerrado a  $25^\circ\text{C}$  indican que ninguno de los geles CSH son estables para concentraciones de ion carbonato en la disolución superiores  $1.63 \times 10^{-2}$  mM/kg, es por tanto esta la concentración límite por encima de la cual la única especie del sistema que contiene calcio es la calcita.

En cuanto al rango de pH donde las fases son estables no varía demasiado. El gel CSH es estable entre 10,18 y 12,48 mientras que el SH permanece estable a pH de incluso 9,15. Así pues, al evaluar la reserva alcalina del hormigón, tradicionalmente atribuida a la portlandita, ha de tenerse en cuenta que una vez agotada esta por carbonatación, el gel CSH también es capaz de mantener el pH en valores básicos, por encima de 10 y con ello puede contribuir al mantenimiento de las armaduras en estado de pasivación.

Al realizar los cálculos del sistema  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  abierto a  $25^\circ\text{C}$  en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  ambiente se considera la presión parcial constante e igual a  $10^{-3.5}$ , y se pone en contacto cada una de las fases del sistema con una disolución acuosa en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  a dicha presión parcial. En estas condiciones la solubilidad de la calcita es superior a la mostrada en sistemas cerrados; a su vez el pH desciende hasta valores de 8,3 en aquellos puntos en los que existe la calcita, siendo la especie predominante el ión bicarbonato. Los cálculos demuestran que tanto la portlandita como el gel CSH, son inestables frente al  $\text{CO}_2$  atmosférico y que la concentración de carbono (en forma de bicarbonato) en la disolución acuosa en contacto con las fases de equilibrio (calcita y SH) es dos órdenes de magnitud superior a la necesaria para la desestabilización de los geles más pobres en calcio.

*It may be deduced from the above concentration ranges that a new phase, namely calcite, appears at a very low concentration of  $\text{CO}_3^{2-}$  ions ( $= 7.63 \times 10^{-3}$  mM/kg) and that both CH and CSH (1.8) gel are destabilised by very small rises in carbonate ion concentration ( $7.64 \times 10^{-3}$  and  $7.69 \times 10^{-3}$  mM/kg, respectively). Higher concentrations of carbonate are required, however, to destabilise the gels with a lower calcium content:  $1.31 \times 10^{-2}$  and  $1.63 \times 10^{-2}$  mM/kg, respectively.*

*The thermodynamic calculations for the closed system at  $25^\circ\text{C}$  indicate that none of the CSH gels was stable at carbonate ion concentrations in the solution of over  $1.63 \times 10^{-2}$  mM/kg, which is, therefore, the threshold concentration beyond which calcite is the only species in the system that contains calcium.*

*The range of pH values at which the phases remain stable varied very little. The CSH gel was stable between 10.18 and 12.48, while SH remained stable at pH values as low as 9.15. Hence, when evaluating the alkaline reserve in concrete, traditionally attributed to portlandite, account should be taken of the fact that once this mineral has been fully carbonated, the CSH gel is likewise able to maintain the pH in the basic range - at values of over 10 - thereby contributing to maintain reinforcement steel in a passivating state.*

*The calculations for the  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  open system at  $25^\circ\text{C}$  in equilibrium with the environmental  $\text{CO}_2$  were performed assuming a constant partial pressure equal to  $10^{-3.5}$ ; each of the system phases was placed in contact with an aqueous solution in equilibrium with the  $\text{CO}_2$  at that partial pressure. Under these conditions calcite solubility was greater than in the closed systems; the pH, in turn, dipped to values of 8.3 in points containing calcite, while the bicarbonate ion was the predominant species. These calculations show that both portlandite and the CSH gel, are unstable in contact with atmospheric  $\text{CO}_2$  and that the carbon concentration (in the form of bicarbonate) in the aqueous solution in contact with the equilibrium phases (calcite and SH) is two orders of magnitude higher than needed to destabilise the gels with a lower calcium content.*

## 5. CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que tanto la portlandita como el gel CSH, son inestables frente al CO<sub>2</sub> atmosférico.
2. La calcita comienza a ser una fase estable para una concentración en la disolución de ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 7,63 x 10<sup>-3</sup> mM/kg.
3. La portlandita no es estable, para concentraciones en la disolución de ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> superiores a 7,64 10<sup>-3</sup> mM/kg.
4. El gel CSH es estable para concentraciones en la disolución de ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> inferiores a 1,62 10<sup>-2</sup> mM/kg, por encima de la cual la única fase que existe conteniendo calcio es la calcita.
5. Una vez consumida la portlandita por carbonatación, el gel CSH puede mantener el pH de la disolución acuosa por encima de 10 y contribuir al mantenimiento de las armaduras en estado de pasivación.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con la financiación del proyecto PB98-0518 del programa PGC del Plan Nacional de Investigación Científica y Técnica, del MCyT. La Dra Sagrario Martínez-Ramírez desea agradecer al MEC la concesión de un Contrato de Incorporación.

## 5. CONCLUSIONS

1. Both portlandite and the CSH gel, are unstable in contact with atmospheric CO<sub>2</sub>.
2. The calcite begins to stabilise when the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion in the solution reaches a concentration of 7.63 x 10<sup>-3</sup> mM/kg.
3. Portlandite is not stable for CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion concentrations in the solution of over 7.64 x 10<sup>-3</sup> mM/kg.
4. The CSH gel is stable for CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion concentrations in the solution lower than 1.62 x 10<sup>-2</sup> mM/kg; at higher concentrations calcite is the only calcium-containing phase found.
5. Once portlandite has been fully carbonated, the CSH gel can hold the pH of the aqueous solution at values of over 10 and contribute to maintaining reinforcement steel in a passivating state.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Funding for this research was granted under the Spanish Ministry of Science (MCyT) as project PB98-0518 included in the PGC program of the Plan Nacional de Investigación Científica y Técnica. Dr. S. Martínez-Ramírez wishes to thank the Ministry of Education and Culture (MEC) for the contract awarded her under the programme to co-finance the hire of scientific personnel in private enterprise and research centres.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) P. Schubert "Carbonation behavior of mortars and concretes made with fly ash" ACI SP 100 (1987), pp. 1945-1962.
- (2) K. Kobayashi, Y. Uno "Influence of alkali on carbonation of concrete, Part 1. Preliminary tests with mortar specimens" Cem. Conc. Res., 19 (1989), pp. 821-826.
- (3) K. Kobayashi, Y. Uno "Influence of alkali on carbonation of concrete, Part 2. Influence of alkali in cement on rate of carbonation of concrete" Cem. Conc. Res., 20 (1990), pp. 619-622.
- (4) M. Sakuta, T. Urano, I. Izumi, M. Sugiyama, K. Tanaka "Measures to restrain rate of carbonation in concrete" ACI SP 100 (1987), pp. 1963-1977.
- (5) Cowie, F. P. Glasser "The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide" Advances in Cement Research. vol. 4, nº 15 (1991/92), pp. 119-134.
- (6) Sabbioni, C.; Zappia, G.; Riontino, C.; Blanco-Varela, M. T.; Aguilera, J.; Puertas, F.; Palomo, A.; Van Balen, K.; Toumbakari, E.E. "SO<sub>2</sub> environment degradation of synthetic pastes of portland cement". Durability of Building Materials and Components. 8. Vol. 1. 1999.
- (7) Damidot D., Stronach S. and Glasser F. P. «Thermodinamic investigations of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O closed system at 25 °C and influence of Na<sub>2</sub>O» Cem. Con.Res., 24 (1994), pp. 563-572.
- (8) Damidot D. And Glasser F.P. «Thermodinamic investigations of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O closed system at 25 °C and influence of Na<sub>2</sub>O» Adv.Cem.Res., 7 (1995), pp. 129-134.
- (9) Gartner E. M. and Jennings S.A. «Thermodinamics of calcium silicate hydrates and their solutions». J.Am. Ceram. Soc. 70 (1987), pp. 743-749.
- (10) Atkinson A., Hearne C.F. and Knights C.F. «Aqueous chemistry and thermodinamic modelling of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gels» J.Chem. Soc. Dalton Trans (1989), pp. 2371-2379.
- (11) Damidot D. And Glasser F.P. «Investigations of the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C by thermodinamic calculations» Cem.Con.Res., 25 (1995), pp. 22-28.

- (12) Stronach S. A., «Thermodinamic modelling and phase relations of cementitious systems» Thesis University of Aberdeen, Scotland, (1996).
- (13) Glasser F. P., Lachowski E.E. and Macphee D.E., "Compositional model for calcium silicate hydrate (C-S-H) gels their solubilities and their free energies of formation." J. Amer. Ceram. Soc., 70 (7). (1987), pp. 481-485.
- (14) Ramachandran R.R. and Grutzeck M.W., «Hydration of tricalcium silicate at pH fixed» 8<sup>th</sup> ICCC, Rio de Janeiro, III (1986), pp. 225-230.
- (15) Jennings S. A. « Aqueous solubility relationship for two types of calcium silicate hydrate ». J.Am. Ceram. Soc. 69, (1986), pp. 614-618.
- (16) Plummer L. N. and Busenberg E. «The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  solutions between 0°C and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ » Geochim. Et Geochim. Acta, 46 (1982), pp.1011-1040.
- (17) Cowie J. And Glasser F. P., «The reactions between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide» Adv. Cem. Res. 4 (1991/1992), pp. 119-134.
- (18) 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).
- (19) Pitzer K.S., J Phys. Chem (1973) 77, pp268-277.
- (20) Suzuki, K.; Nishikawa, T.; Ito, S. "Formation and carbonation of C-S-H in water". Cement and Concrete research. Vol. 15 (1985), pp. 213-224.

\* \* \*

# MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

## Monográfico dedicado al VIDRIO EN LA CONSTRUCCIÓN

La revista MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN editada en el Instituto de Ciencias de la Construcción EDUARDO TORROJA, dedica un número doble (Nºs 242/243) a un solo material: *El vidrio*.

Haciéndose eco del creciente interés que suscitan las investigaciones e innovaciones sobre los productos derivados del vidrio, este material se trata, por primera vez en la Revista, de forma monográfica, con la amplitud que permite un número especial.

Los distintos artículos que componen este número son muestra de la gran variedad de características, propiedades y aplicaciones bajo las que se presentan los derivados del vidrio. Entre sus usos más comunes se encuentran: elementos transparentes de cerramientos, materiales estructurales en las fachadas, aislamientos de muros y cubiertas, recubrimientos de pisos y paredes, componentes de refuerzo de placas,

paneles, morteros y hormigones, como material decorativo y estético. Hoy en día, el vidrio es un material indispensable en la construcción y su tecnología está en continua evolución para dar respuesta a la constante demanda de nuevos productos con carácter multifuncional.

En este número especial se recogen trabajos de investigación originales e inéditos que cubren una temática muy diversa dentro de los materiales vítreos destinados o aplicados en construcción. Aparecen artículos relacionados con las vidrieras artísticas, los acristalamientos, los vidrios funcionales, las fibras de refuerzo, los vitrocerámicos y los porcelanatos. Los autores de estos trabajos, tanto los nacionales como los internacionales, son especialistas reconocidos en sus respectivos campos científicos.

Los artículos que componen este número especial son:

- Procesos de alteración de las vidrieras medievales. Estudio y tratamientos de protección.  
*(Alteration processes of medieval stained glass windows. Study and protection treatments)*.  
J. Mª Fernández Navarro.
- El efecto de la corrosión en vidrieras coloreadas.  
*(The effect of corrosion of stained glass windows)*.  
J. Leissner.
- Formulación de vidrios absorbentes del calor.  
*(Formulation of heat absorbing glasses)*.  
P. Álvarez-Casariego y P. Mazón.
- Dimensionamiento de placas de acristalamiento para edificios mediante un modelo probabilístico de rotura.  
*(A probabilistic model for failure design of glass plates in building)*.  
A. Fernández Canteli, I. Viña y A. Bernardo Sánchez.
- Caracterización de fibras en forma de lana de roca para aislamiento obtenidas a partir de basaltos canarios.  
*(Characterization of fibers as rockwool for insulation obtained from canary islands basalts)*.  
J. M. Cáceres, J. E. García Hernández y J. Mª Rincón.
- El GRC: Material compuesto de matriz inorgánica reforzado con fibras de vidrio AR.  
*(GRC: Composite material from an inorganic matrix reinforced with ar glass fibres)*.  
P. I. Comino.
- Los materiales vitrocerámicos en la construcción.  
*(Glass-ceramic as building materials)*.  
J. Mª Rincón y M. Romero.
- Gres porcelánico: Aplicaciones arquitectónicas, procesado y propiedades físico-mecánicas.  
*(Porcelainized stoneware: Architectural, processing and physico-mechanical properties)*.  
T. Manfredini, M. Romagnoli y J. Mª Rincón.

Venta de ejemplares: Distribución de Publicaciones  
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja  
Serrano Galvache, s/n - 28033 Madrid.  
Tfno.: (91) 302.04.40 - Fax: (91) 302.07.00