

Resistencia química del hormigón

XIII.- Contribución al estudio del sistema: cemento P-450-Y hidratado-disolución de sulfato de sodio

M.^a FRANCISCA BERMEJO-MUSOZ, JOSE LUIS SAGERA-MORENO y DEMETRIO GASPAB-TEBAR
IETCC

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de un cemento portland industrial resistente al yeso (P-450-Y) con un contenido calculado (Bogue) nulo de C_3A , del 10,8 % de C_4AF y de 81,7 % de $C_3S + C_2S$, cuando se somete a la acción de una disolución de sulfato de sodio, con una concentración de 2,1 g/l de Na_2SO_4 $\langle \rangle$ 1,42 g/l de SO_4 (II) $\langle \rangle$ $1,48 \times 10^{-2}$ moles/litro de SO_4 (II), que atraviesa sendos lechos granulados fabricados con dicho cemento, una vez hidratado y curado a edades distintas, determinando:

- La evolución del contenido de iones Ca (II) y SO_4 (II) de las diversas fracciones recogidas de la disolución de sulfato de sodio, que ha atravesado los lechos de cemento, así como la del pH y de la conductividad.
- La variación del contenido de los mencionados iones, que se encuentran formando compuestos, en el cemento de los lechos cuando se someten a la acción de la disolución de sulfato de sodio.
- Las modificaciones estructurales experimentadas por los compuestos cristalinos del cemento hidratado de los lechos, sometidos a la acción de dicha disolución de sulfato de sodio.

1. INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) se ha estudiado el comportamiento de un cemento portland industrial resistente al yeso (P-450-Y), análogo al del presente artículo, cuando se somete a la acción del agua desionizada (sistema: cemento P-450-Y hidratado-agua desionizada), que atraviesa sendos lechos granulados fabricados con dicho cemento, una vez hidratado y curado durante 7 y 28 días, determinando la evolución del pH y de la conductividad, la variación del contenido de los iones Ca (II) y SO_4 (II) en el agua desionizada y en el cemento del lecho, así como las modificaciones estructurales experimentadas por los compuestos cristalinos del cemento hidratado de los mencionados lechos.

Este cemento P-450-Y es, teóricamente, análogo al considerado en otros artículos, en donde se estudia la influencia de la adición de escoria a dicho cemento cuando las probetas de mortero (1:3) se someten a la acción del agua potable filtrada y del agua de mar natural o

artificial (ASTM D 1141-75), sumergidas durante distintos períodos de tiempo (2) (3), o cuando se hace pasar agua de mar artificial a través de un lecho granulado de mortero (4), fabricado con el mencionado cemento.

El presente trabajo, continuación de otros (1) (4) (5), se ha realizado para contribuir al conocimiento de la resistencia química de los cementos, en general, frente a la acción de distintas disoluciones agresivas cuando fluyen a través de un lecho de cemento hidratado-granulado y curado durante 7 y 28 días.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo, se estudia el comportamiento de un cemento portland industrial resistente al yeso [P-450-Y, designado como cemento 2 en (1) (2) (3) (4)] cuando los lechos fabricados con dicho cemento 2, una vez que se ha hidratado-granulado y conservado durante 7 ó 28 días en un recinto estanco con una humedad relativa superior al 90 % y a una temperatura de $21 \pm 2^\circ\text{C}$, se someten a la acción de una disolución acuosa de sulfato de sodio, determinando:

- La concentración de los iones Ca (II) y $\text{SO}_4 \text{ (II)}$ tanto de la disolución potencialmente agresiva, una vez que ha pasado por el lecho cada fracción recogida, como del cemento hidratado-granulado del lecho, al principio y después de haber pasado por el mismo la disolución de sulfato de sodio.
- La evolución del pH y de la conductividad en función de las fracciones recogidas de la disolución de sulfato de sodio, que han atravesado el lecho de cemento.
- Las modificaciones estructurales experimentadas por los compuestos cristalinos del cemento hidratado del lecho, sometido a la acción de la mencionada disolución.

2.1. Materiales utilizados

a) *Cemento 2*

Se ha utilizado el cemento portland industrial resistente al yeso, cemento 2, de (1) (2) (3) (4), que responde a las características químicas, físicas, mecánicas y estructurales (*) que se resumen en (4), así como su resistencia química (Koch-Steinegger) frente al agua de mar artificial (ASTM D 1141-75).

b) *Disolución de sulfato de sodio, con una concentración de $\text{SO}_4 \text{ (II)} = 1,42 \text{ g/l} \llcorner 1,48 \times 10^{-2} \text{ moles/litro}$.*

Esta disolución se ha preparado disolviendo 2,1 ($\times 75$) g de sulfato de sodio comercial (Na_2SO_4) en 1 ($\times 75$) litro de agua desionizada. Posteriormente, se ha determinado la concentración del ion $\text{SO}_4 \text{ (II)}$.

La pureza del Na_2SO_4 utilizado se ha determinado por vía química y por DRX.

NOTA.—La concentración de ion $\text{SO}_4 \text{ (II)}$ en una disolución saturada de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es $1,10 \text{ g/l} \llcorner 1,14 \times 10^{-2} \text{ moles/litro}$, a 25°C .

(*) La composición potencial calculada (Bogue) es:

$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{A} &= 0,0 \%, \text{ e.p.}; \text{C}_4\text{AF} = 10,8 \%, \text{ e.p.}; \text{C}_3\text{S} = 75,6 \%, \text{ e.p.}; \text{C}_2\text{S} = 6,1 \%, \text{ e.p.}; \text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF} = \\ &= 10,8 \%, \text{ e.p.}; 2\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF} = 10,8 \%, \text{ e.p.} \end{aligned}$$

2.2. Técnica operatoria

a) Preparación del lecho de cemento hidratado

A partir del cemento 2 <> P-450-Y, objeto del presente estudio, se han preparado dos lechos de cemento hidratado y granulado (uno corresponde a la muestra conservada en la cámara húmeda durante 7 días y otro durante 28 días), según se describe en (1).

b) Equipo y técnica de trabajo

Se ha empleado un equipo de trabajo análogo al descrito en (5) y utilizado una técnica de trabajo similar a la reseñada en (1).

c) Determinaciones efectuadas

c.1.) En cada una de las distintas fracciones recogidas de la disolución de sulfato de sodio se ha determinado:

c.1.1.) El contenido de los iones Ca (II) y SO₄ (II) presentes en la disolución de sulfato de sodio; el primero complexométricamente y el segundo gravimétricamente, al estado de BaSO₄.

c.1.2.) El valor del pH y de la conductividad, utilizando un pH-metro digital, Crison 501, con electrodo Metrohm AG tipo 9100 Herisau y un conductímetro digital, Crison 522, con célula Metrohm CH tipo 9100 Herisau.

c.2.) En la pasta granulada de cemento, antes y después de pasar la disolución, se ha determinado:

c.2.1.) El contenido de Ca (II) y de SO₄ (II), de acuerdo con las técnicas de trabajo descritas en el Pliego RC-75 (6).

c.2.2.) La composición estructural por DRX, utilizando un equipo Philips PW-1010 de 1 kW de potencia, con unidad de registro PW-1540.

Las condiciones de trabajo han sido las reseñadas en (1).

3. RESULTADOS

Sistema: cemento P-450-Y hidratado-disolución de sulfato de sodio.

3.1. Volúmenes extraídos de la disolución de sulfato de sodio, en función del tiempo

En la figura 1 se incluyen los volúmenes parciales y totales recogidos de la disolución de sulfato de sodio, que han pasado a través del lecho granulado de cemento, en función del tiempo, correspondientes al cemento hidratado-granulado y conservado durante 7 días.

Durante las primeras 11 horas el volumen de las extracciones, recogidas cada hora, varía entre 0,14 y 0,15 litros; el volumen total de la disolución de sulfato de sodio que ha atravesado el lecho ha sido 1,39 litros. En las siguientes 12 horas se ha hecho sólo una extracción, habiéndose recogido 1.50 litros.

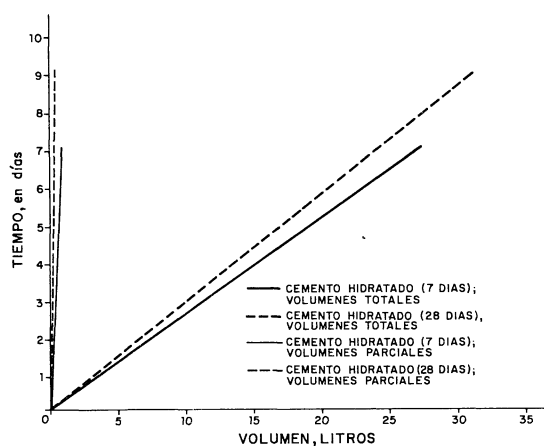


Fig. 1.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de sodio.

Cantidad de disolución que ha atravesado el lecho.

Las líneas correspondientes a volúmenes totales son las rectas de menor pendiente.

A partir de las primeras 24 horas, la cadencia de recogida ha sido de 1 extracción cada 3-4 horas, 3 veces, y otra en las restantes 15-12 horas, durante 24 horas, hasta un total de 5 ciclos completos. A continuación, se han espaciado los tiempos de recogida hasta completar 168 horas (7 días).

El volumen total de disolución de sulfato de sodio que ha atravesado el lecho ha sido 26,54 litros.

Así mismo, en la figura 1, se incluyen también los volúmenes parciales y totales recogidos de la disolución de sulfato de sodio, que ha pasado a través del lecho granulado de cemento hidratado-granulado y conservado 28 días.

Durante las nueve primeras extracciones, una cada hora, el volumen recogido varía entre 0,10 y 0,16 litros; el volumen total de la disolución de sulfato de sodio ha sido 1,04 litros. En las siguientes 15 horas, el volumen recogido ha sido 1,75 litros.

A lo largo de los siguientes días (ocho) se han efectuado 4 extracciones (1 cada 3-4 horas, 3 veces, y otra en las 15-14 horas restantes), habiendo recogido un total de 31,72 litros de la disolución de sulfato de sodio durante 233 horas.

3.2. Variación del contenido de Ca (II)

Estudio de los valores analíticos

En la figura 2 se han representado en abscisas las extracciones (volumen acumulado, en litros) y en ordenadas las concentraciones de Ca (II), en (moles/litro) $\times 10^{-2}$, presentes en cada una de las extracciones de la disolución de sulfato de sodio, que ha atravesado el lecho granulado de cemento hidratado y curado durante 7 y 28 días.

En el lecho del cemento 2, hidratado-granulado y curado durante 7 días, se observa que en la primera extracción (0,13 litros) la concentración de Ca (II) es $1,6 \times 10^{-2}$ moles/litro, aumentando ligeramente en las siguientes hasta conseguir el valor máximo ($2,2 \times 10^{-2}$ moles/litro), cuando han pasado 1,01 litros de la disolución de sulfato de sodio; a continuación, dicha concentración disminuye exponencialmente hasta alcanzar el valor $0,4 \times 10^{-2}$ moles/litro cuando se han recogido 26,54 litros.

En el lecho del cemento 2, hidratado-granulado y curado durante 28 días, se aprecia que la concentración de Ca (II) en la primera extracción (0,13 litros) es $1,6 \times 10^{-2}$ moles/litro; en las siguientes, como en el caso anterior, dicha concentración aumenta ligeramente hasta alcanzar el valor máximo ($1,93 \times 10^{-2}$ moles/litro) cuando han pasado 0,49 litros; acto seguido, disminuye exponencialmente hasta tomar el valor $0,4 \times 10^{-2}$ moles/litro cuando se han recogido 19 litros de la disolución de sulfato de sodio, valor que se conserva hasta que han pasado los 31,94 litros a través del lecho. La cantidad de Ca (II) extraída en este caso es inferior, con relación al lecho de cemento hidratado-granulado y curado 7 días, en las extracciones comprendidas desde la primera hasta que han pasado 19 litros de la disolución de sulfato de sodio; a partir de este volumen, la cantidad extraída de calcio es del mismo orden en los dos casos.

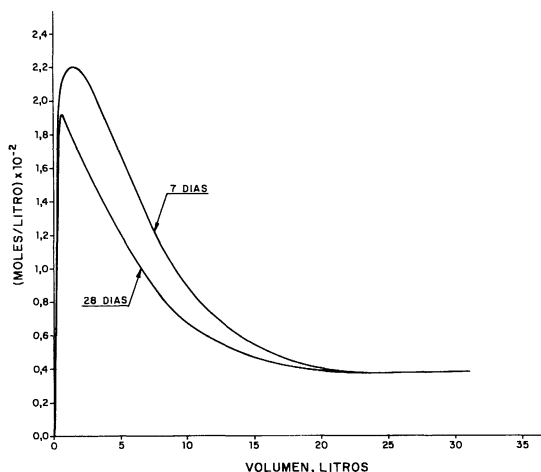


Fig. 2.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de sodio. Evolución de contenido de Ca (II).

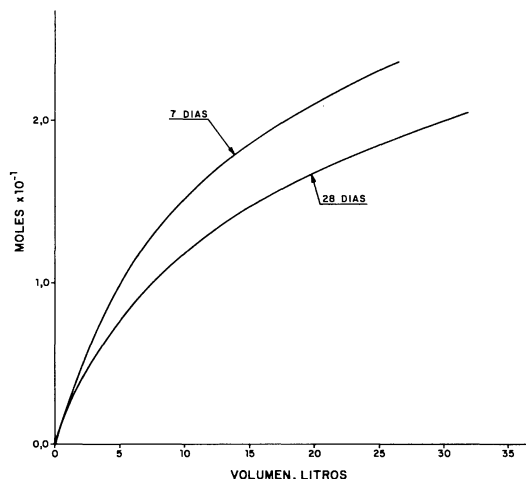


Fig. 3.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de sodio. Evolución del contenido de Ca (II) extraído, total.

En la figura 3 se han representado en abscisas las extracciones acumulativas (volumen total de la disolución de sulfato de sodio, que ha pasado por cada uno de los lechos fabricados con cemento 2 hidratado-granulado y curado durante 7 y 28 días) y en ordenadas los moles $\times 10^{-1}$ totales de Ca (II) extraídos.

La cantidad de Ca (II) extraída de ambos lechos de cemento 2 es función del volumen de la disolución de sulfato de sodio que ha atravesado el lecho; esta cantidad aumenta rápidamente en las primeras extracciones y, a continuación, se hace ligeramente menor. Dicha cantidad de Ca (II) extraída es mayor en el caso del lecho de cemento hidratado-granulado y curado durante el menor período de tiempo (7 días).

Balance iónico

En la tabla 1 figuran los contenidos de Ca (II), en moles, que existen en los 57,23 g de cemento puestos inicialmente en el lecho y en los 39,40 g de cemento después de pasar a su través 26,54 litros de la disolución de sulfato de sodio; ambas cantidades están referidas al producto calcinado. Así mismo, se encuentran los contenidos de dicho ion en la disolución de sulfato de sodio, antes y después de pasar por el lecho de cemento hidratado y granulado del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio.

En la tabla 2 se incluyen los contenidos de dicho ion Ca (II) en los 53,87 g y 44,31 g de cemento del lecho granulado de cemento hidratado, referidos al producto calcinado, antes y después de pasar 31,94 litros de la disolución de sulfato de sodio por el mencionado lecho del sistema de cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio, así como en dicha disolución.

En ambas tablas se puede observar que en el primer sistema (tabla 1), aproximadamente, el 42,9 % del ion Ca (II) presente en el cemento inicial del lecho (0,70 moles) ha pasado a la disolución de sulfato de sodio (se han encontrado 0,24 moles $\langle \rangle$ 34,3 %), que ha atravesado el lecho (26,54 litros); el resto (0,40 moles), es decir, aproximadamente, el 57,1 %, ha quedado en el cemento.

En el caso del segundo sistema (tabla 2), que corresponde al cemento hidratado-granulado y curado durante 28 días, sólo el 32,3 % del contenido del ion Ca (II) en el cemento (0,65 moles) ha sido extraído por la disolución de sulfato de sodio, quedando el resto (0,44 moles $\langle \rangle$ 67,7 %) en el cemento después de pasar 31,94 litros de la mencionada disolución.

Las cantidades de cemento, en ambos casos, han experimentado una disminución (17,83 gramos $\langle \rangle$ 31,2 %, en el primer sistema, y 9,56 g $\langle \rangle$ 17,7 %, en el segundo) que se corresponde, en parte, con las de Ca (II) y de SO₄ (II) puestas en juego, siendo, además, función de la edad del cemento de los lechos.

T A B L A 1

*Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio
Cantidades de Ca (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)*

Componentes	Cantidades		Ca (II), moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	57,23 g	39,40 g	0,70	0,40
Disolución de sulfato de sodio	26,54 l	26,54 l	0,00	0,24
Suma			0,70	0,64

T A B L A 2

*Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio
Cantidades de Ca (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)*

Componentes	Cantidades		Ca (II), moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	53,87 g	44,31 g	0,65	0,44
Disolución de sulfato de sodio	31,94 l	31,94 l	0,00	0,21
Suma			0,65	0,65

3.3. Variación del contenido de SO₄ (II)

Estudio de los valores analíticos

En la figura 4 se han representado en abscisas las extracciones (volumen acumulado, en litros) y en ordenadas las concentraciones de SO₄ (II), en (moles/litro) $\times 10^{-2}$, presentes en cada una de las extracciones efectuadas en los lechos de cemento hidratado-granulado y curado durante 7 y 28 días.

En el caso del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio se observa que, en la primera extracción (0,13 litros), la concentración de SO₄ (II) es $0,72 \times 10^{-2}$ moles/litro, aumentando rápidamente hasta alcanzar el valor $1,40 \times 10^{-2}$ moles/litro, cuando han pasado 2,89 litros de la disolución a través del lecho de cemento; a partir de este momento dicha concentración de SO₄ (II) crece suavemente hasta llegar a ser análoga a la de la disolución de sulfato de sodio ($1,48 \times 10^{-2}$ moles/litro)

La concentración de SO₄ (II), en la primera extracción (0,13 litros) del lecho de cemento hidratado-granulado y curado durante 28 días, es $1,06 \times 10^{-2}$ moles/litro; a continuación, como en el caso anterior, aumenta rápidamente dicha concentración de SO₄ (II) has-

ta alcanzar el valor $1,40 \times 10^{-2}$ moles/litro en la 18 extracción, cuando han pasado 9,26 litros de la disolución de sulfato de sodio a través del lecho, y $1,46 \times 10^{-2}$ moles/litro al final. En este sistema la cantidad de SO_4 (II) en las extracciones sigue una evolución análoga a la del primer sistema, siendo dicha cantidad ligeramente inferior en todas las extracciones.

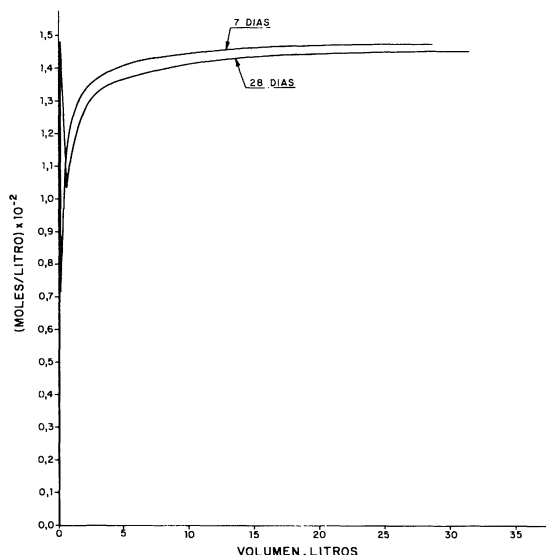


Fig. 4.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de sodio. Evolución del contenido de SO_4 (II).

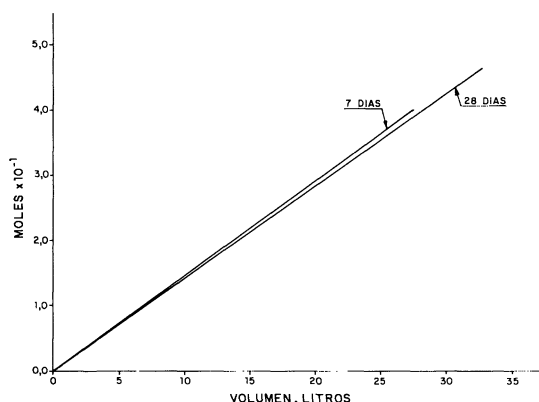


Fig. 5.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de sodio. Evolución del contenido de SO_4 (II), total.

En la figura 5 se han representado en abscisas las extracciones acumulativas (volumen total, en litros, de la disolución de sulfato de sodio que ha pasado por los lechos) y en ordenadas los moles $\times 10^{-1}$ totales extraídos de SO_4 (II), en donde puede apreciarse que la cantidad total de SO_4 (II) extraída crece linealmente conforme lo hace el volumen de la disolución de sulfato de sodio, que atraviesa los dos lechos de cemento hidratado-granulado y curado durante 7 ó 28 días. La cantidad total de SO_4 (II) es ligeramente inferior en el sistema correspondiente al cemento hidratado durante mayor período de tiempo.

Balance iónico

En la tabla 3 figuran los contenidos de SO_4 (II), en moles, que existen en los 57,23 y 39,40 g de cemento, referidos al producto calcinado, puestos inicialmente en el lecho y los presentes una vez que han pasado 26,54 litros de la disolución de sulfato de sodio; así mismo, se encuentran los contenidos de dicho ion en los 26,54 litros de la mencionada disolución antes y después de pasar por el lecho del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio.

En la tabla 4 se incluyen los contenidos de dicho ion SO_4 (II) tanto en los 53,87 y 44,31 g de cemento del lecho, referidos al producto calcinado, antes y después de pasar 31,94 litros de la disolución de sulfato de sodio, como en dicha disolución antes y después de atravesar el lecho del sistema cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio.

En ambas tablas se puede observar que el incremento del ion SO_4 (II) en el cemento del lecho es de $1,2 \times 10^{-2}$ moles en el primer sistema (tabla 3) y ligeramente superior,

1,6 × 10⁻² moles, en el segundo sistema (tabla 4); dichas cantidades se corresponden con la disminución experimentada en la disolución de sulfato de sodio.

TABLA 3

Sistema: cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio
Cantidades de SO₄ (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)

Componentes	Cantidades		SO ₄ (II), moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	57,23 g	39,40 g	1,4 × 10 ⁻²	2,6 × 10 ⁻²
Disolución de sulfato de sodio	26,54 l	26,54 l	39,3 × 10 ⁻²	38,0 × 10 ⁻²
Suma			40,7 × 10 ⁻²	40,6 × 10 ⁻²

TABLA 4

Sistema: cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio
Cantidades de SO₄ (II), en moles, en los componentes (iniciales y finales)

Componentes	Cantidades		SO ₄ (II), moles	
	Iniciales	Finales	Iniciales	Finales
Cemento	53,87 g	44,31 g	1,3 × 10 ⁻²	2,9 × 10 ⁻²
Disolución de sulfato de sodio	31,94 l	31,94 l	47,3 × 10 ⁻²	45,0 × 10 ⁻²
Suma			48,6 × 10 ⁻²	47,9 × 10 ⁻²

3.4. Variación del pH y de la conductividad

En la figura 6 se han representado los valores del pH y de la conductividad (mho/cm) × 10⁻³, en ordenadas, de la disolución de sulfato de sodio en función del volumen de dicha disolución (litros), que ha atravesado el lecho de cemento hidratado y granulado, en abscisas.

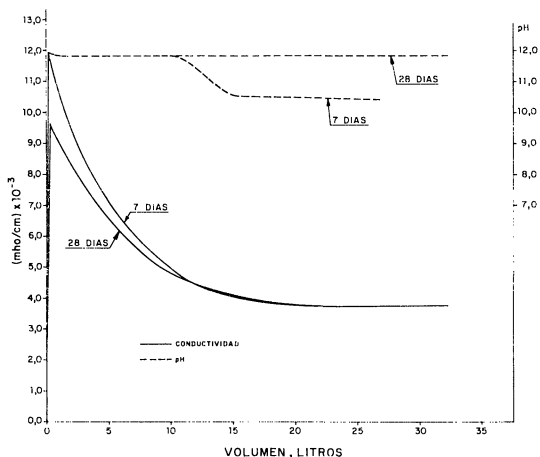


Fig. 6.—Sistema: cemento 2 hidratado (7 y 28 días)-disolución de sulfato de sodio. Evolución del pH y de la conductividad.

Variación del pH

En ambos sistemas [cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio y cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio], el pH sigue una evolución análoga hasta que han pasado 11,20 litros de la mencionada disolución; su valor está comprendido entre 11,7 y 11,9. A partir de este momento el pH del primer sistema experimenta una disminución, alcanzando valores comprendidos entre 10,4 y 10,6 desde que se han recogido 15 litros de la disolución; por el contrario, el pH del segundo sistema permanece prácticamente constante.

Variación de la conductividad

La conductividad de la disolución de sulfato de sodio (2,9 × 10⁻³ mho/cm) experimen-

ta un aumento importante cuando han pasado las primeras cantidades (0,13 litros) a través de los lechos de cemento, alcanzando los valores $12,1 \times 10^{-3}$ mho/cm y $9,6 \times 10^{-3}$ mho/cm para ambos sistemas (cemento hidratado y curado durante 7 y 28 días, respectivamente). A continuación, se produce una disminución exponencial, obteniéndose, para los dos sistemas, el valor $3,9 \times 10^{-3}$ mho/cm cuando han pasado 16,06 litros; este valor se conserva, con ligeras disminuciones (se encuentra comprendido entre $3,6 \times 10^{-3}$ mho/cm y $3,9 \times 10^{-3}$ mho/cm) hasta que han pasado 26,54 litros en el primer sistema y 31,94 litros, en el segundo.

3.5. Estudio del cemento hidratado e hidratado-atacado de los lechos por DRX

En la figura 7 se incluyen los DRX del cemento 2 hidratado (7 días) y cemento 2 hidratado (28 días), antes y después de someterlos a la acción de la disolución de sulfato de sodio. En los diagramas de difracción de rayos X mencionados se han detectado los picos de los siguientes compuestos cristalinos:

Diagramas de difracción de rayos X del cemento 2 hidratado (7 y 28 días)

- Ettringita; los picos de este compuesto en ambos DRX tienen una intensidad análoga.
- Portlandita; la intensidad de los picos en el DRX del cemento hidratado y curado durante 28 días es 1,25 veces mayor que la del DRX del cemento hidratado y curado 7 días, como consecuencia del avance de las reacciones de hidratación.
- Calcita; los picos de este compuesto son de intensidad análoga en los dos diagramas.
- Compuestos anhidros del cemento, cuyos picos presentan una intensidad menor en el DRX del cemento hidratado (28 días), debido al mayor grado de hidratación.

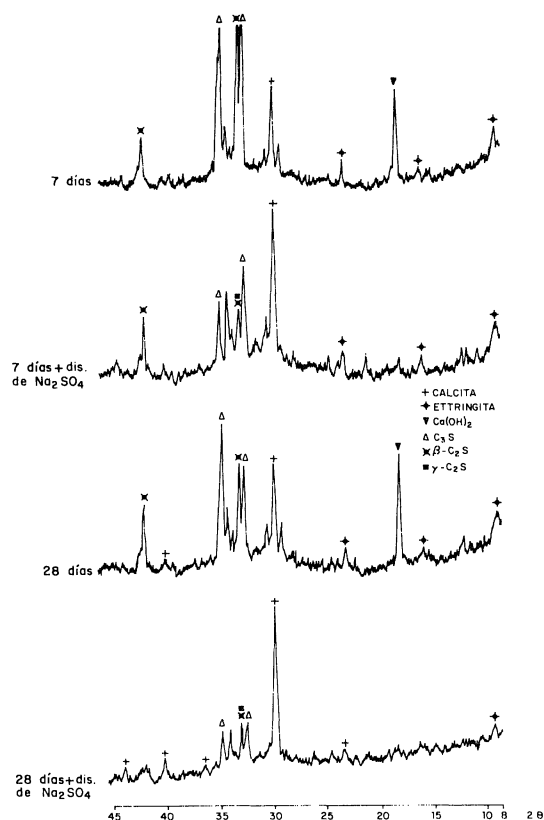


Fig. 7.—DRX del cemento hidratado (7 y 28 días) antes y después de ser sometido a la acción de una disolución de sulfato de sodio.

Diagramas de difracción de rayos X del cemento 2 hidratado (7 y 28 días), sometido a la acción de la disolución de sulfato de sodio.

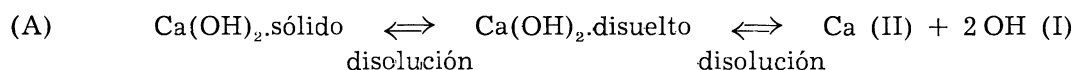
- Ettringita; los picos de este compuesto se han detectado en los DRX de las muestras de los dos lechos. Su intensidad es del mismo orden que en el DRX del cemento antes de ser sometido a la acción de la disolución de sulfato de sodio en el diagrama correspondiente a la muestra del primer sistema (cemento hidratado y curado durante 7 días) y menor en el diagrama del segundo (cemento hidratado y curado durante 28 días).
- Calcita en ambos DRX; la intensidad de los picos es ligeramente mayor en el diagrama del cemento hidratado (7 días), por el que han pasado 26,54 litros de la disolución de sulfato de sodio. En los dos diagramas considerados, la intensidad de estos picos es mayor que en los DRX de los cementos de los dos lechos antes de someterlos a la acción de la disolución de sulfato de sodio.

- Compuestos anhidros del cemento; sus picos son de intensidad bastante inferior que en los DRX del cemento 2 hidratado (7 y 28 días) por el avance de las reacciones de hidratación de los sistemas cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio y cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio; a su vez dicha intensidad es mayor en el DRX del primer sistema.
- Yeso; los picos, de pequeña intensidad, únicamente se han detectado en el DRX de la muestra del cemento hidratado y curado durante 7 días.
- Los picos de la portlandita han desaparecido en los DRX de estas dos muestras de cemento 2 hidratado (7 y 28 días), sometido a la acción de la disolución de sulfato de sodio.

4. INTERPRETACION DE RESULTADOS

El Ca (II) que aparece en la disolución de sulfato de sodio, que ha atravesado el lecho de cemento hidratado y granulado, procede fundamentalmente del Ca(OH)_2 formado durante las reacciones de hidratación del C_3S y C_2S de la fracción clínker del cemento, así como a partir del CaO libre.

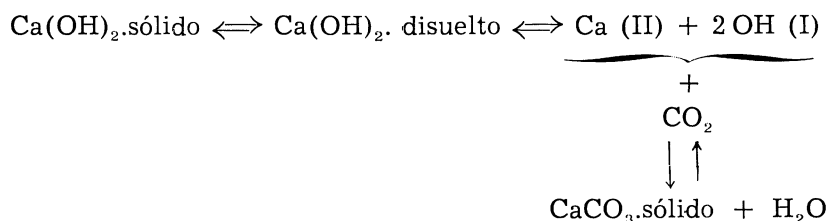
Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



produciendo un incremento brusco de la basicidad del medio y, por consiguiente, del valor del pH (*).

En el sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio se obtiene la máxima cantidad de Ca (II) extraído del lecho ($2,2 \times 10^{-2}$ moles/litro), cuando han pasado 1,01 litros de la disolución de sulfato de sodio a través de dicho lecho. En el sistema cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio, la máxima cantidad de Ca (II) extraída ($1,93 \times 10^{-2}$ moles/litro) se consigue cuando han pasado 0,49 litros.

El CO_2 disuelto en la disolución de sulfato de sodio es capaz de reaccionar, en medio básico fuerte, con el Ca(OH)_2 presente en el cemento hidratado del lecho formado, fundamentalmente, calcita, como se ha puesto de manifiesto en los DRX correspondientes, produciendo, además, una disminución del pH. La reacción que tiene lugar es:



La concentración del ion SO_4 (II) de la disolución de sulfato de sodio ($1,48 \times 10^{-2}$ moles/litro) disminuye cuando la primera cantidad de dicha disolución (1.ª extracción = 0,13 litros) atraviesa el lecho tanto del primer sistema, como del segundo; dicha concentración es $0,72 \times 10^{-2}$ moles/litro y $1,06 \times 10^{-2}$ moles/litro, respectivamente. En las extraccio-

(*) La solubilidad del hidróxido de calcio ($\text{pk} = 5,3$) en agua es 1,230 g/l, a 20°C (7), ó 1,230 g/l como $\text{CaO} < > 1,625$ g/l como Ca(OH)_2 (8).

nes siguientes, la concentración de SO_4 (II) de la disolución inicial experimenta progresivamente una disminución menor hasta que, prácticamente, se mantiene constante ($1,48 \times 10^{-2}$ moles/litro y $1,45 \times 10^{-2}$ moles/litro); este hecho sucede cuando han pasado 15,22 y 17,26 litros de la disolución, respectivamente, en ambos sistemas. En resumen, en un principio, parte de la concentración del ion SO_4 (II), en pequeña cantidad y dadas las características estructurales del cemento 2, es retenido por el mencionado cemento hidratado del lecho, fundamentalmente, como yeso en el caso del sistema correspondiente al cemento hidratado y curado durante 7 días (figura 7); una vez alcanzado el equilibrio cesa este fenómeno al no darse las condiciones favorables para formar $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y, posteriormente, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ por no existir Ca (II) suficiente.

La ettringita se disuelve ligeramente con separación de gel de alúmina, sulfato de calcio dihidratado e hidróxido de calcio, según ciertos autores (9) (10), y es extraordinariamente poco soluble (0,001 g de SO_3 por 100 ml de agua saturada de cal), según otros (11).

El pH de las distintas fracciones extraídas de la disolución de sulfato de sodio viene regido por el equilibrio (A). En la primera extracción, para ambos sistemas, se observa un incremento de 4 unidades con relación al pH de la disolución; el valor de dicho pH es 12,1 para el primer sistema (7 días) y 11,9 para el segundo (28 días), valores que permanecen prácticamente constantes. Cuando han pasado 11,20 litros, en el primer sistema, a través del lecho el pH desciende hasta alcanzar el valor 10,7, valor que se consigue cuando se han recogido 15 litros de la disolución; a partir de esta extracción el pH se mantiene entre 10,4 y 10,6.

En cuanto a la conductividad, que es función de la cantidad de iones presentes en la disolución, pasa de $2,9 \times 10^{-3}$ mho/cm, valor que corresponde a la disolución de sulfato de sodio, a $12,1 \times 10^{-3}$ mho/cm (en el primer sistema, 7 días) y a $9,6 \times 10^{-3}$ mho/cm (en el segundo sistema, 28 días) en la fracción que corresponde a la primera extracción; este incremento se debe, fundamentalmente, a la presencia en la disolución de los iones Ca (II) y OH (I) procedentes del equilibrio (A). A continuación, la conductividad disminuye, del mismo modo que lo hacen las concentraciones de Ca (II) y, por consiguiente, de OH (I); la disminución de la conductividad se acusa más intensamente que la del pH. Las conductividades iónicas equivalentes, a dilución infinita, y a 25°C, expresadas en $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv.}^{-1}$ de los iones considerados en este sistema son (12): λ Ca (II) = 59,5, λ Na (I) = 50,1; λ OH (I) = 197,6; λ SO_4 (II) = 80,0.

La disolución progresiva del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, electrólito débil, en la disolución de sulfato de sodio que atraviesa los lechos, favorece las reacciones de hidratación de la fracción clínker del cemento, liberando más portlandita que pasa a la disolución en forma iónica llegando a desaparecer de los lechos de cemento, a la vez que los silicatos se degradan; parte de esta portlandita ha reaccionado con el CO_2 y con el SO_4 (II) de la disolución para dar pequeñas cantidades de calcita y de yeso. Los fenómenos reseñados se han puesto de manifiesto en el estudio realizado por DRX.

Las cantidades de cemento de los lechos estudiados han experimentado una disminución [17,83 g \leftrightarrow 31,2 % en el sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio y 9,56 g \leftrightarrow 17,7 % en el sistema cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio] que se corresponde, fundamentalmente, con las de Ca (II) puestas en juego y en menor grado con las de SO_4 (II).

5. CONCLUSIONES

Primera:

El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en los lechos de cemento 2 hidratado y granulado, que procede de

las reacciones de hidratación del cemento, se disuelve en la disolución acuosa de sulfato de sodio que atraviesa dichos lechos.

Segunda:

La concentración de iones sulfato de la disolución correspondiente disminuye en las primeras cantidades que atraviesan los lechos de cemento 2 hidratado (7 y 28 días) y granulado o, lo que es lo mismo, es retenida por el cemento. Esta disminución en la disolución, o retención por el cemento, se hace paulatinamente menor conforme aumenta el volumen de disolución que pasa por los lechos; a partir de un volumen dado dicha concentración no experimenta, prácticamente, variación.

Tercera:

Tanto la cantidad de Ca (II) en las diversas fracciones recogidas de la disolución acuosa de sulfato de sodio, procedente de los compuestos cálcicos del cemento, como la de SO_4 (II) de la disolución retenida por los lechos de cemento hidratado, son función del tiempo de curado del cemento hidratado y del volumen de la disolución de sulfato de sodio que ha pasado por el lecho.

El cemento hidratado y granulado de los lechos, sometido a la acción de la disolución de sulfato de sodio, experimenta una disminución considerable de masa que llega a ser del 31,2 % para el lecho fabricado con el cemento hidratado y curado durante 7 días y del 17,7 % para el del cemento hidratado y curado durante 28 días.

Cuarta:

La conductividad de las distintas fracciones recogidas de la disolución de sulfato de sodio, que han atravesado los lechos de cemento, experimenta un incremento brusco en la primera extracción y, a continuación, una disminución exponencial conforme aumenta el volumen de dicha disolución. La evolución de la conductividad es función, principalmente, de la concentración de iones OH^- (I) presentes en la misma que, a su vez, depende de la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto; de aquí, que siga una evolución análoga a la del Ca (II).

El valor del pH de las diversas fracciones, que también es función del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto, se encuentra comprendido entre 11,8 y 11,9 en el sistema cemento 2 hidratado (28 días)-disolución de sulfato de sodio, así como en las extracciones correspondientes a los primeros 11,20 litros del sistema cemento 2 hidratado (7 días)-disolución de sulfato de sodio y entre 10,4 y 10,6 en las extracciones siguientes de este sistema.

Quinta:

Los compuestos cristalinos del cemento hidratado (ettringita, portlandita y calcita) y de la fracción no hidratada del clínker, que se han sometido a la acción de una disolución de sulfato de sodio, experimentan una modificación considerable. Así, en los DRX obtenidos, han desaparecido los picos de la portlandita, se ha incrementado la intensidad de los picos de la calcita, ha disminuido la intensidad de los picos de la ettringita y la de los silicatos anhidros de la fracción clínker; los picos del yeso, de pequeña intensidad, únicamente se han detectado en el diagrama del cemento del lecho del primer sistema (cemento hidratado y curado durante 7 días).

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) GASPAR-TEBAR, D., SAGRERA-MORENO, J. L. y BERMEJO-MUÑOZ, M.^a F.: *Materiales de Construcción*, 183, 17-30, (1981).
- (2) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 174, 43-70, (1979) y 176, 49-77, (1979).
- (3) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 179, 59-79, (1980).
- (4) GASPAR-TEBAR, D., SAGRERA-MORENO, J. L. y DIAZ-MORA, R.: *Materiales de Construcción*, 180, 75-97, (1980).
- (5) DIAZ-MORA, R.; SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 179, 81-99, (1980).
- (6) Pliego de prescripciones técnicas generales para la recepción de cementos, 1975 (RC-75); MOP, Servicio de Publicaciones, Madrid, 1975.
- (7) BICZOK, I.: *Corrosión y Protección del Hormigón*; Edic. Urmo; Bilbao, (1972), pág. 211.
- (8) DURIEZ, M. et ARRAMBADI, J.: *Nouv. Trait. Mat. Const.*; Tome 1, Edit. Dunod, Paris, (1961), págs. 489-490.
- (9) TAYLOR, H. F. W.: *The Chemistry of Cements*; Acad. Press Inc.; London and New York, (1964), vol. 1, pág. 261.
- (10) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: *Química del Cemento y del Hormigón*. Tipografía Artística, Madrid, (1960), pág. 228.
- (11) BOGUE, R. H.: *La Química del Cemento Portland*; Edit. Dossat, Madrid, (1962), pág. 600.
- (12) CHARLOT, G.: *Química Analítica General. Tomo II, Métodos electroquímicos y absorciométricos, cromatografía*; Edit. Toray-Masson, S. A.; Barcelona (1975), págs. 123-124.

RECONOCIMIENTO

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