

Sulfate Attack on Sulfate-Resistant Portland Cement Containing Limestone Filler

Ataque de sulfatos sobre los cementos Pórtland altamente resistente a los sulfatos conteniendo filler calcáreo

E.F. IRASSAR^a
V.L. BONAVETTI^b
M.A. TREZZA^c
G. MENÉNDEZ^d

Abstract

Limestone filler is an extended supplementary material used in the formulation of European and Latin American cements. Also limestone filler is being used to produce self-consolidating concretes. In a sulfate environment, the presence of limestone filler in cement increases the deterioration risk and can lead to the formation of thaumasite.

This paper presents results of expansion test conducted in accordance with ASTM C 1012 and the microstructural analysis on cement pastes with sulfate-resistant portland cement (SRPC) ($C_3A < 2\%$) containing 12 and 18 % of limestone filler. Specimens were exposed to sulfate solution for three years at 20 °C and 5 °C. The evolution of attack was determined using XRD analysis on the material obtained from near surface layers of the specimens. Complementary, IR studies were carried out. Results show that SRPC containing 18 % limestone filler was more susceptible to sulfate attack than SRPC and SRPC with 12 % of limestone filler. The attack was characterized by the inward front leading first to the formation of ettringite, later formation of gypsum and finally thaumasite formation. All specimens present greater deterioration at low temperature.

Keywords: Limestone filler; Sulfate attack; Sulfate resistant portland cement; Thaumasite; XRD-analysis.

Resumen

El filler calcáreo es un material suplementario con un amplio uso en la elaboración de cementos en Europa y Latinoamérica. Este material también se ha comenzando a utilizar en los hormigones autocompactantes. En ambientes con sulfatos, la presencia de filler calcáreo en el cemento puede incrementar el riesgo de deterioro y conducir a la formación de thaumasita.

En este trabajo se presentan los resultados del ensayo de expansión realizado de acuerdo a la norma ASTM C 1012, y el análisis de la microestructura de prismas de pasta elaborados con un cementos portland resistente a los sulfatos (SRPC) ($C_3A < 2\%$) conteniendo 12 y 18 % de filler calcáreo. Las probetas fueron expuestas en una solución de sulfatos durante 3 años a una temperatura de 5 y 20 °C. La evolución del ataque fue determinada sobre el material de la capa superficial de las probetas utilizando el análisis por DRX. Complementariamente, se realizaron estudios utilizando espectroscopia IR. Los resultados obtenidos muestran que el cemento SRPC conteniendo 18 % de filler calcáreo fue más susceptible al ataque de sulfatos que el cemento SRPC sin adición y el cemento conteniendo 12 % de filler calcáreo. El ataque es caracterizado por un frente de penetración que conduce primero a la formación de ettringita, luego la formación de yeso y finalmente la formación de thaumasita. Todas las probetas presentaron un mayor grado de deterioro a baja temperatura.

^a ACI member E.F. Irassar is professor in the Department of Civil Engineering at the University of Center of Buenos Aires State, Olavarría, Argentina. He is Specialist on Concrete Technology of University of La Plata and head of INMAT Research Group. His research interests include blended cements, sulfate attack and durability.

^b V. L. Bonavetti is professor in the Department of Civil Engineering at the University of Center of Buenos Aires State. She has received MSc in Concrete Technology. Her current research interest is concretes with limestone blended cements.

^c M.A. Trezza is professor in the Department of Chemical Engineering at the University of Center of Buenos Aires State. She has received MSc in Concrete Technology. Her current research interest is waste fuel in portland cements and its chemical degradation.

^d G. Menéndez is lecture in the Department of Civil Engineering at the University of Center of Buenos Aires State. He is MSc. candidate in Concrete Technology and his research interest is ternary blended cements.

1 Introduction

Desde 1990, el incremento de la adición de filler calcáreo en la producción de cementos ha provocado un creciente interés por el estudio de la formación de thaumasita en los hormigones expuestos en ambientes con sulfatos. En este caso, el filler calcáreo es la fuente interna que provee los iones carbonatos necesarios para la formación de thaumasita. La velocidad de esta reacción se aumenta significativamente a temperaturas por debajo de los 15 °C y este tipo de ataque puede presentarse en los hormigones elaborados con cementos portland resistentes a los sulfatos (SRPC) (1).

En Sudamérica, la producción de cementos conteniendo hasta un 20 % de filler calcáreo ha crecido en los últimos años, pero el clima de la región es templado y la temperatura media esta en el rango de 15 a 30 °C. Por esta razón, es importante determinar el comportamiento a diferentes temperaturas de los cementos con filler calcáreo (PLC), especialmente en aquellos los cementos formulados con clinker portland de bajo contenido de C₃A. A pesar del clima templado, en las estructuras de fundación el ataque por sulfatos se puede incrementar debido a la presencia de aguas subterráneas agresivas y a la temperatura menor a 15 °C.

De la revisión bibliográfica acerca del ataque de sulfatos sobre los cementos PLC surge que la mayor cantidad de investigaciones de laboratorio han sido realizadas con cementos elaborados con clinker portland que contienen un moderado o elevado contenido de C₃A. Por ejemplo, Hooton (2) ha estudiado un bajo nivel de reemplazo (5 %) de cementos con elevado y moderado contenido de C₃A por filler calcáreo. Hartshorn *et al.* (3,4) informaron que cuando se incorpora un 35 % de filler calcáreo a un cemento con moderado C₃A el comportamiento de los morteros y de las pastas empeoró cuando fueron expuestos a una solución de sulfato a baja temperatura (5 °C). Barrer & Hobbs (5) han estudiado el comportamiento de cementos portland con elevado C₃A y de este cemento con la incorporación de 15% de filler calcáreo expuesto en soluciones de MgSO₄ (0.42%) y de Na₂SO₄ (0.42%) a baja temperatura y sus resultados mostraron que los prismas con filler calcáreo presentaron un mayor daño superficial. Tsivilis *et al.* (6) también usaron un clinker portland normal para elaborar un PLC y probar el efecto de la incorporación de una adición mineral activa en la resistencia a los sulfatos. Juntas (7) ha observado que los morteros expuestos en una solución de Na₂SO₄ a 5 °C tiene una expansión más pronunciada cuando utilizó un cemento noruego normalizado con 20 % de filler calcáreo.

Sin embargo, los resultados de las investigaciones acerca del comportamiento frente a los sulfatos en las cuales se ha utilizado un cemento SRPC con filler calcáreo muestran diferentes tendencias. En los estudios previos realizados en nuestro laboratorio (8,9), se observó que la adición de filler calcáreo disminuye la resistencia a los sulfatos de los cementos con moderado o bajo C₃A. Por otro lado, investigadores italianos (10) informaron que el uso de un clinker portland resistente a los sulfatos en la elaboración del cemento con filler calcáreo es suficiente para mitigar el deterioro que sufren las pastas y los morteros expuestos a una solución de MgSO₄ a 5 °C.

El objetivo de este trabajo es comparar la resistencia a los sulfatos y el mecanismo de ataque de los cementos con filler calcáreo elaborados con clinker de cemento portland resistente a los sulfatos expuestos al ataque externo de diferentes soluciones de sulfatos y a diferentes temperaturas.

Tabla 1: Composición química y características físicas de los materiales cementíceos utilizados.

Cemento			
	COF	C12F	C18F
Composición química, %			
SiO ₂	21.44	19.96	19.75
Al ₂ O ₃	3.40	3.28	3.14
Fe ₂ O ₃	4.20	3.91	3.35
CaO	63.45	61.77	61.42
MgO	0.57	0.56	0.57
K ₂ O	1.18	1.01	0.92
Na ₂ O	0.04	0.02	0.04
SO ₃	2.91	2.77	2.75
Pérdida por calcinación	1.82	5.86	7.25
Características físicas			
Densidad	3.15	3.09	3.06
Superficie específica (Blaine), m ² /kg	321	380	383
Retenido en el tamiz, %			
75 µm (#200)	3.9	3.8	9.7
45 µm (#325)	16.4	14.5	25.7
Parámetro de posición x*, µm	28.81	22.66	31.13
Parámetro de homogeneidad, n **	0.93	0.95	0.86

* Diámetro característico de la distribución de partículas obtenido para un masa acumulada del 63.2 %

** Pendiente de la curva de distribución de partículas que representa el ancho de la distribución.

2 Procedimiento Experimental

En esta investigación experimental se utilizó un cemento portland resistente a los sulfatos (COF), similar al cemento ASTM Tipo V, y dos cementos portland con filler calcáreo (C12F y C18F) elaborados con el mismo clinker en un proceso de molienda conjunta en la planta de cemento. La composición mineralógica potencial del clinker fue C₃S = 58 %, C₂S = 18 %, C₃A = 2 % y C₄AF = 13 %, y el porcentaje de filler calcáreo (en masa) fue de 0, 12 y 18 % de acuerdo a los datos suministrados por el productor de cemento. Los tres cementos son de la misma clase resistente (CP40, f_c > 40 MPa a 28 días ensayado en moteros ISO-RILEM), para alcanzar este objetivo los cementos PLC presentan una mayor superficie específica (321, 380 y 383 m²/kg para el cemento COF, C12F y C18F, respectivamente). En la Tabla I se informa la composición química y las características físicas de los cementos utilizados. El bajo contenido de C₃A de todos estos cementos fue corroborado por el análisis de difracción de rayos X (DRX).

2.1 Probetas de mortero

Para cada cemento, se moldearon una serie de barras de mortero ($285 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$) de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM C 1012 (relación arena/material cementíceo = 2.75 y relación agua/material cementíceo = 0.485). Las probetas fueron curadas durante 24 horas en cámara húmeda, luego desmoldadas y almacenadas en agua saturada de cal hasta los 28 días. Luego del curado, cada serie fue inmersa en un recipiente plástico (relación volumen de solución/volumen de las barras de mortero = 4:1), conteniendo una solución de 5% Na_2SO_4 (- 0.352 M) a temperatura ambiente ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). El pH de la solución fue corroborado usando unas pocas gotas de fenolftaleína como indicador de pH y la solución fue renovada cuando este cambio.

La expansión y la masa de las probetas fueron medidas de acuerdo a lo especificado en ASTM C1012 durante un periodo de tres años. Según la norma ASTM C 1157, para considerar un cemento mezcla (PLC) altamente resistente a los sulfatos, la expansión debe ser menor de 0,05 % y 0.10 % a los 6 y 12 meses de exposición, respectivamente. En estas probetas, la capa superficial fue analizada por DRX para determinar su composición mineralógica a los tres años.

2.2 Probetas de pasta

Los prismas ($25 \times 25 \times 40 \text{ mm}^3$) fueron moldeados con pasta de cemento elaborada con una relación a/mc de 0.5. Para evitar la exudación a esta relación a/mc , la pasta fue mezclada en una batidora doméstica y cuidadosamente remezclada hasta ser colocada en los moldes. Después de un curado de 24 horas en la cámara húmeda, los prismas fueron desmoldados y curados sumergidos en agua durante 27 días a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Luego de este período de curado inicial, las superficies de los prismas fueron recubiertas con una capa de pintura epoxi, con excepción de la superficie perpendicular al moldeo y fueron inmersas en agua durante 24 hs para saturar las probetas. Finalmente, los prismas de pasta fueron divididos en dos grupos, y cada uno de ellos inmersos en una solución combinada de sulfatos (0.176M Na_2SO_4 y 0.176 M MgSO_4) y unas pocas gotas de indicador de pH. Un grupo de probetas fue almacenado a temperatura ambiente ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) y el otro en heladera a $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

A los 90, 180, 365, 720 y 1080 días de exposición, los prismas fueron examinados visualmente, se registraron los cambios en su superficie, y un prisma representativo fue seleccionado para determinar por DRX y FTIR (espectroscopia infrarroja a transformada de Fourier) los compuestos formados a diferentes profundidades durante el ataque. A esta edad, el prisma seleccionado fue inmerso en acetona por varios días y luego secado durante una noche a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Seguidamente, con un dispositivo abrasivo se obtuvieron capas de 1 mm de profundidad desde la superficie del prisma hacia su núcleo. El polvo fue obtenido lijando perpendicularmente la cara del prisma con el cuidado de evitar el material a una distancia de 5 mm de los bordes del prisma. Este material fue recolectado y molido hasta pasar el tamiz $45 \mu\text{m}$ (#325), luego fue almacenado en una bolsa plástica para prevenir su carbonatación antes de realizar los análisis por DRX y FTIR.

El análisis por DRX fue realizado en un equipo Philips X'Pert, equipado con monocromador de grafito, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ y operando a 40 kV y 20 mA. Se utilizó un muestreo por pasos, con una velocidad de $2^\circ/\text{min}$ y un intervalo de muestro de $2\theta = 0.02^\circ$. El espectro de FTIR fue obtenido con un equipo NICOLET Model Magna 500 en pastillas preparadas utilizando bromuro de potasio (KBr) y fue medido en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

3 Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra la apariencia visual de las barras de mortero luego de tres años en solución de sulfato. En todos los casos, la primera manifestación del ataque fue la deterioración de las esquinas de las probetas seguida por la fisuración a lo largo de los bordes. Para el mortero C18F, esta manifestación apareció luego de 180 días de inmersión y seguidamente se observó un aumento de la tasa de expansión, y finalmente los prismas exhibieron una elevada curvatura y largas fisuras en sus bordes. Sin embargo, las probetas no presentaron un ablandamiento superficial importante y permanecieron con buena cohesión. En contraste, los morteros COF y C12F requirieron más de dos años en solución de sulfato para exhibir los primeros síntomas visuales del ataque. A los tres años, ambos morteros presentaron una fisuración poco pronunciada a lo largo de sus bordes, mientras que el núcleo de las probetas permaneció inalterado.

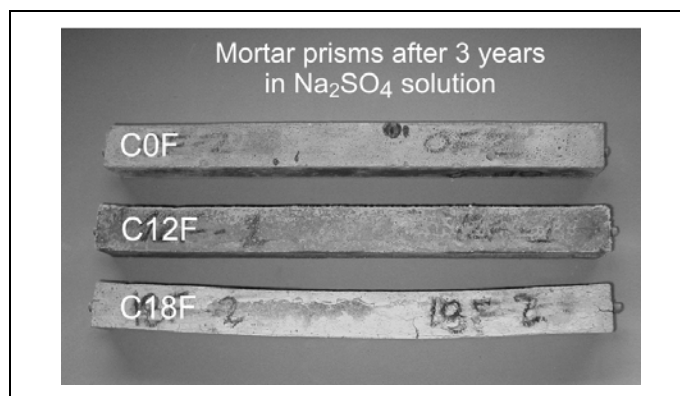


Fig. 1: Apariencia visual de los prismas de mortero ASTM C 1012 expuestos durante 3 años a un solución de Na_2SO_4 .

Los resultados de expansión en solución de sulfato se muestran en la Fig. 2. Estos datos indican que el mortero C12F tiene la menor expansión durante todo el ensayo, mientras el mortero C18F tiene una importante expansión, a pesar del bajo contenido de C_3A en este cemento.

A los seis meses, todos los cementos tienen una expansión menor que 0.05% y pueden ser considerados como "cementos altamente resistente a los sulfatos". Posteriormente, el cemento C18F no puede ser clasificado como un cemento resistente a los sulfatos porque su expansión es 0.148 a los 365 días. En contraste, la expansión del cemento C12F (0.04 % a 365 días) fue menor que el límite de expansión propuesto por la norma ASTM C 1157 para ser considerado como un cemento resistente a los sulfatos (0.05 % a 180 días y 0.10 % a 365 días). En las barras elaboradas con el cemento sin adición (COF), la tendencia fue similar a la observada en el cemento

C12F. Luego de un año, se observó que la expansión del mortero C12F progresa a muy baja velocidad, mientras que para el mortero C0F hay un incremento de la velocidad de expansión.

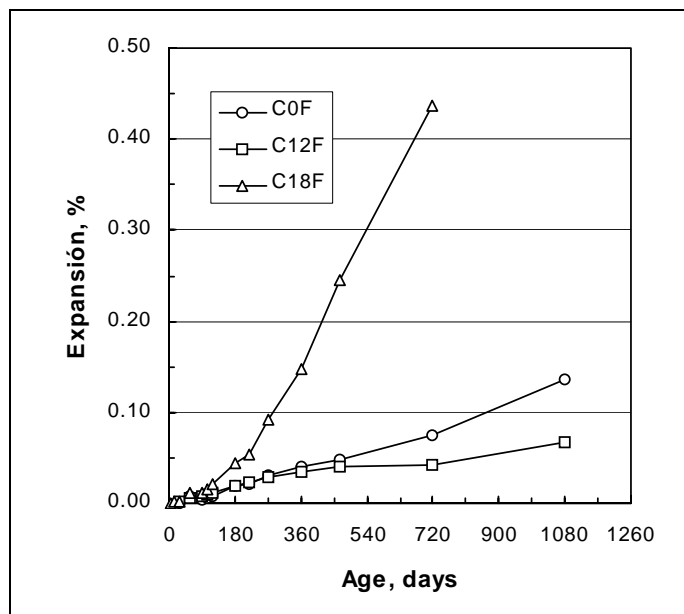


Fig. 2: Expansión de los prismas de mortero en solución de Na_2SO_4 .

La Fig. 3 muestra la variación de masa de las barras de mortero y se puede observar que, en todos los cementos estudiados, hubo una pequeña ganancia de peso durante todo el periodo de exposición. Es interesante observar que la ganancia de masa está asociada con la expansión, así las probetas del cemento C18F tienen un mayor incremento de la masa y una mayor expansión. Este incremento de la masa de los barras muestra que no hay desprendimientos de los bordes del mortero.

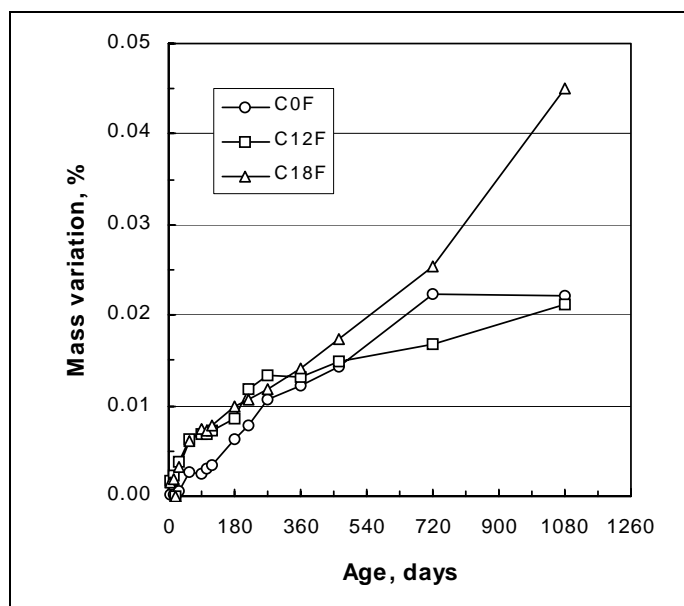


Fig. 3: Variación de la masa de los prismas de mortero en solución de Na_2SO_4 .

El diagrama del análisis por DRX de la capa superficial de los morteros se presenta en la Fig. 4. Los difractogramas muestran que el yeso ($2\theta = 11.60^\circ$) es el principal producto que se ha formado en todos los morteros expuestos a la solución de Na_2SO_4 a temperatura ambiente. También, el CH ha sido completamente consumido en todos los morteros y su pico $2\theta = 18.09^\circ$ está ausente. El mortero C0F presenta los picos de calcita ($2\theta = 29.41^\circ$ y 23.02°) bien definido debido a la carbonatación, y en el mortero elaborado con el cemento C12F, el yeso se encuentra acompañado por algunos picos de ettringita ($2\theta = 9.09^\circ$ y 15.8°). En ambos cementos PCL, no hay evidencias de la presencia de picos asignados a la thaumasita ($2\theta = 9.15^\circ$ y 16.0°).

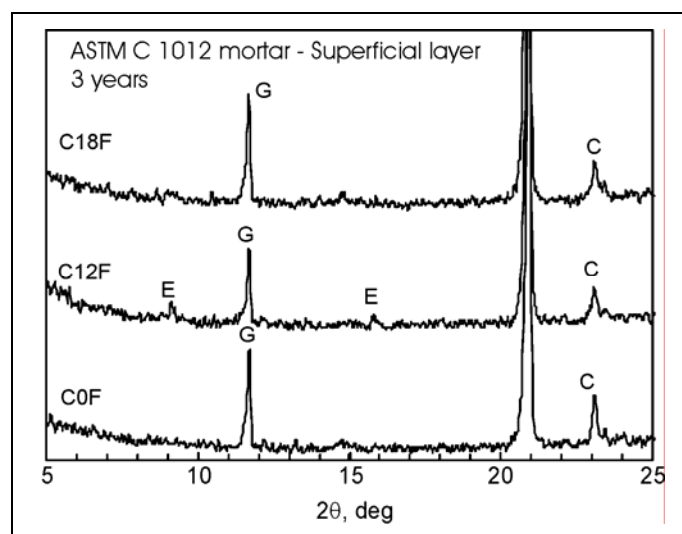


Fig. 4: Diagrama de DRX de la muestra superficial de los morteros luego de 3 años a en solución de Na_2SO_4 . (E = ettringita, G = yeso, C = calcita).

Debe notarse que la relación a/c efectiva en el mortero elaborado con el cemento C18F ($a/c = 0.59$) es mayor que la correspondiente al cemento C0F ($a/c = 0.485$) y que su mayor permeabilidad potencial puede resultar en una mayor penetración de los iones sulfatos.

4 Probetas de pasta

La Fig. 5 presenta la fotografía de las probetas almacenadas durante 3 años en la solución combinada de sulfato. Todos los prismas (C0F, C12F y C18F) almacenadas a 20°C no mostraron signos visibles del ataque luego de tres años. Sin embargo, los prismas almacenados a 5°C , mostraron un avance progresivo del deterioro superficial. A los tres años se observó un daño superficial severo en las esquinas y bordes de los prismas y su capa superficial estaba descascarada y se desprendió causando una pérdida de masa. Los prismas de C18F presentan la peor apariencia visual y su progreso es muy similar al descrito por Tsvillis *et al* (6).

El análisis por DRX de la capa superficial de los prismas almacenados a 20°C se muestra en la Fig. 6. Los El análisis por DRX de la capa superficial de los prismas almacenados a 20°C se muestra en la Fig. 6. Los difractogramas de esta capa revelan la formación de ettringita, la presencia de CH y también se muestra que el yeso está ausente en los

prismas de todos los cementos estudiados. Los prismas presentan una leve carbonatación superficial y el análisis por DRX revela la presencia de carbonato de calcio cristalizado en la forma de calcita y aragonita, es conocido que en las soluciones que contienen magnesio se favorece la formación de aragonita. A esta temperatura, la presencia de thaumasita no fue detectada en la superficie expuesta.

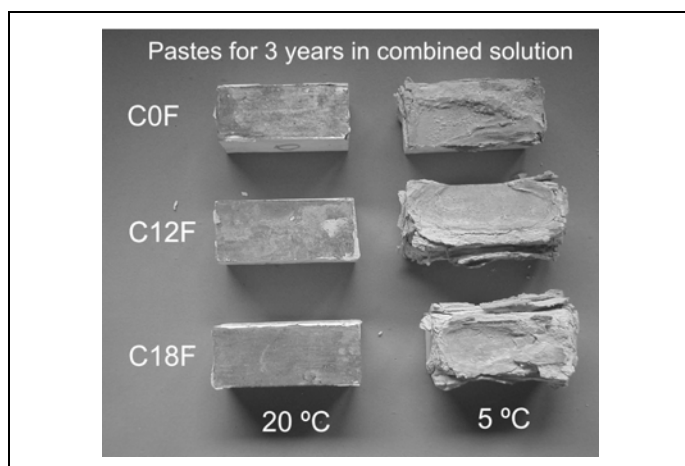


Fig. 5: Apariencia visual de los prismas de pasta expuestos durante 3 años a un solución combinada a 5 y 20 °C.

monocarboalumniato de calcio (fase AFm en los cementos PCL) se puede observar a $2\theta = 11.67^\circ$ en la capa de 3.5-4.5 mm de profundidad. También se puede observar un pequeño pico de cuarzo ($2\theta = 26.64^\circ$) el cual es atribuido a las impurezas presentes en la caliza utilizada como filler calcáreo.

El análisis capa por capa utilizando DRX de los prismas elaborados con los cementos C0F, C12F y C18F almacenados a 5 °C se muestran en las Figs. 8, 9 y 10, respectivamente. Para todos los cementos se observó que la profundidad del ataque está limitada a unos pocos milímetros desde la superficie y que el material desprendido de la superficie es muy diferente al resto y contiene principalmente thaumasita, ettringita, yeso y aragonita.

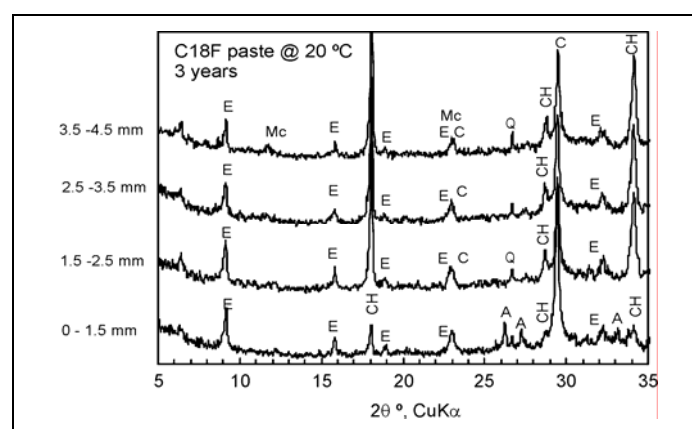


Fig. 7: Análisis capa por capa usando DRX de las pasta de cemento C18F almacenada en solución combinada de sulfatos a 20 °C.

(E = ettringita, Mc = monocarboalumniato de calcio, CH = hidróxido de calcio, C = calcita, A = aragonita).

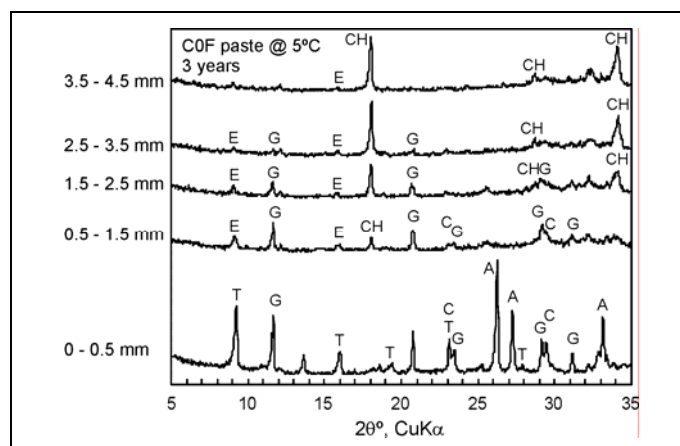


Fig. 8: Análisis capa por capa usando DRX de las pasta de cemento C0F almacenada en solución combinada de sulfatos a 5 °C.

(T = thaumasita, G = yeso, CH = hidróxido de calcio, C = calcita, A = aragonita).

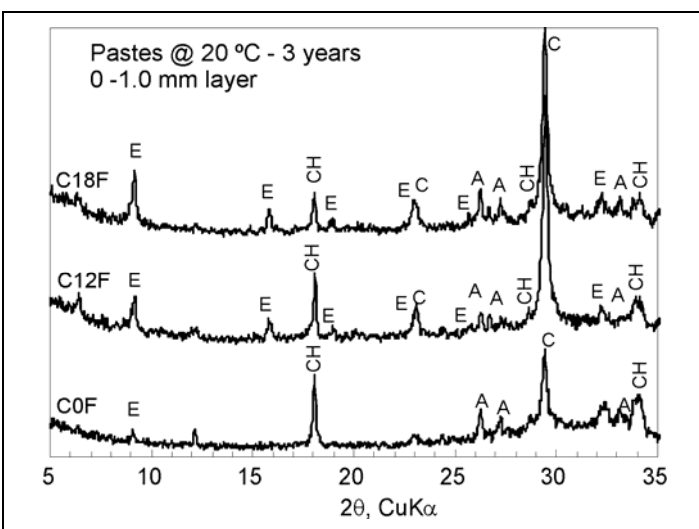


Fig. 6: Diagrama de DRX del material superficial de los prismas de pasta luego de 3 años en solución combinada de sulfatos a 20 °C.

(E = ettringita, CH = hidróxido de calcio, C = calcita, A = aragonita).

De acuerdo al análisis de la capa superficial, el prisma de cemento C18F aparece como más susceptible al ataque de sulfatos porque se encontró una mayor cantidad de ettringita y una pequeña cantidad de CH. Cuando se analizan las muestras obtenidas a varias profundidades (Fig. 7), se puede observar que crece la intensidad de los picos del CH, mientras que el pico principal de ettringita ($2\theta = 9.08^\circ$) disminuye. Para los cementos de bajo contenido de C_3A , la formación de ettringita es el resultado de la reacción entre los iones sulfato y los compuestos hidratados del ferroalumniato de calcio (9). El pico principal del

Para el cemento C0F, los principales compuestos cristalinos que se encontraron en la capa desprendida debido al proceso de deterioro fueron thaumasita, yeso y aragonita (Fig. 8). También existe una pequeña proporción de CH y de carbonato de calcio cristalizado en la forma de calcita. En esta capa, la thaumasita fue identificada por

su pico característico a $2\theta = 19.35^\circ$. En las capas de 0.5-1.5 y 2.5-3.5 mm de profundidad, la intensidad del pico de CH se incrementa y fue detectada la presencia de ambos compuestos característicos del ataque de sulfatos: ettringita y yeso. Finalmente, ambos compuestos están ausentes en la capa de 3.5-4.5 mm de profundidad.

La Fig. 9 muestra los diagramas del análisis por capas del cemento C12F luego de tres años. Se observa que estos prismas de pasta exhiben una pequeña variación desde la capa de 0.5-1.5 mm hasta la capa de 3.5-4.5 mm de profundidad. El material desprendido de los prismas por el ataque de sulfatos también está caracterizado por la formación de ettringita-thaumasita, yeso y aragonita debido a la carbonatación. Estos diagramas también muestran un muy pequeña cantidad de brucita (MH) detectada por su pico a $2\theta = 18.5^\circ$.

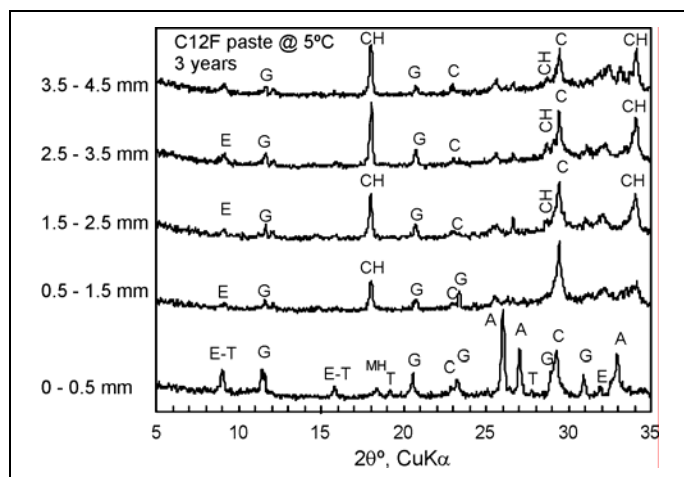


Fig. 9: Análisis capa por capa usando DRX de las pasta de cemento C12F almacenada en solución combinada de sulfatos a 5 °C.

(t = Thaumasita, E = ettringita, G = yeso, CH = hidróxido de calcio, MH = hidróxido de magnesio, C = calcita, A = aragonita).

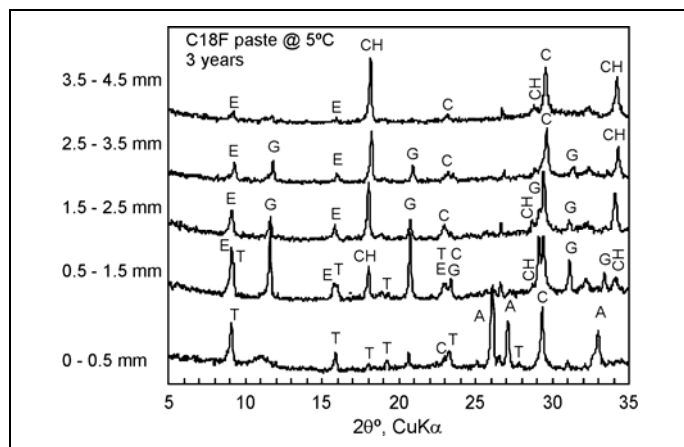


Fig. 10: Análisis capa por capa usando DRX de las pasta de cemento C18F almacenada en solución combinada de sulfatos a 5 °C.

(t = Thaumasita, E = ettringita, CH = hidróxido de calcio, C = calcita, A = aragonita).

Para la pasta de cemento C18F, el análisis por DRX (Fig. 10) muestra una severa alteración de la capa desprendida

del prisma. La thaumasita es claramente identificada y esta acompañada por aragonita. En la capa de 0.5-1.5 mm, la formación de ettringita y thaumasita coexisten de acuerdo al resultado del análisis por DRX, se pueden observar el doble pico a 2θ igual a 15.8° , 18.93° y 23.0° y la deformación excesiva de los picos principales de ettringita y thaumasita ($2\theta = 9.09^\circ$ y 9.15°). También algunos picos menores pueden ser utilizados para identificar la presencia de ettringita y thaumasita, en particular el pico de thaumasita a $2\theta = 19.35^\circ$ está ausente en el patrón de ettringita, o del mismo modo esta el pico de ettringita a $2\theta = 22.96^\circ$ que no tiene equivalente en el diagrama de thaumasita, pero en este caso está demasiado cerca del pico del carbonato de calcio correspondiente al filler calcáreo. También hay una importante proporción de yeso en esta primera capa. Al igual que en los otros cementos, los compuestos del ataque de sulfatos decrecen desde la superficie hacia las capas mas profundas. La capa de 3.5-4.5 mm de profundidad aparece como no atacada y muestra ettringita y una fase AFm pobremente cristalizada centrada sobre el pico principal del moncarboaluminato.

En concordancia con los diagramas de DRX, el espectro de FTIR (Fig. 11) del material desprendido del prisma es muy diferente al correspondiente a la capa obtenida para el primer milímetro del prisma. En esta muestra, el modo característico del carbonato de calcio cristalizado como aragonita puede ser claramente identificada por el modo ν_3 a 1500cm^{-1} , ν_2 desdoblado en 845 (w) y 855 (s) cm^{-1} como así también ν_4 en 702 (w) y 715 (m) cm^{-1} ; ν_1 activo en 1083 cm^{-1} y las bandas asociadas en 1785 cm^{-1} .

La presencia del grupo SO_4^{2-} es revelada por el pico en la zona de 1100 cm^{-1} , sin embargo este grupo no puede ser asignado completamente a la formación de ettringita o yeso, ya que ambos compuestos presentan el grupo en su estructura. Las otras bandas presentes son atribuidas a la deformación del enlace del agua en la zona de 1600 cm^{-1} , el estiramiento asimétrico ν_3 del grupo SiO_4 centrado en 925 cm^{-1} y las bandas asociadas a grupos OH libres en la zona alta. Los espectros de FTIR de la las capas obtenidas a diferentes profundidades son muy similares y en la Fig. 11 se muestra el espectro para la capa de 2.5-3.5 mm de profundidad. En la zona alta, fueron identificados dos picos: el de 3645 cm^{-1} asociado a los grupos OH^- del CH formado durante la hidratación del cemento y otro en 3400 cm^{-1} , ν_3 que corresponde al agua asociada con la ettringita. A 1600cm^{-1} se encuentra el pico asociado al agua libre ν_2 .

El pronunciado pico centrado en 1400cm^{-1} , junto con los ubicados en 875 y 713cm^{-1} son asignados al grupo carbonato cuando cristaliza en forma de calcita, del filler calcáreo de cemento C18F. Los restantes picos corresponden al grupo sulfato: su estiramiento asimétrico genera un banda característica cercana a 1100cm^{-1} , y el pico doble en 1120 y 1145 cm^{-1} presente en el yeso, el cual se transforma en un pico único (en 1118cm^{-1}) cuando sólo está presente la ettringita (12). En la zona baja, se encuentran los picos ν_2 y ν_4 del SO_4^{2-} asociados a la ettringita en 420 y 670 cm^{-1} , respectivamente. El pico de 859 cm^{-1} puede ser asignado al estiramiento del enlace Al-O-H, y es también atribuido a la presencia de ettringita (13).

5 Sumario

Los resultados de esta investigación indican que el deterioro provocado por soluciones de sulfato se incrementa cuando aumenta el nivel de reemplazo de filler calcáreo en el cemento, a pesar de que haya sido formulado con un clinker portland de bajo C_3A . Para los morteros con cemento C18F expuesto a la solución de Na_2SO_4 se incrementó la expansión y la zona alterada fue más profunda en el caso de las pastas de cementos expuestas a la solución combinada a 5 °C. En la opinión de los autores, basados en evidencias experimental previas (14), cuando se utiliza una elevada proporción de filler calcáreo en la formulación del cemento mezcla, hay un incremento en la permeabilidad del mortero u hormigón que ha sido bien curado. Esto es debido al incremento en la relación a/c efectiva de las mezclas, pues el filler calcáreo no produce una reducción del tamaño de poros.

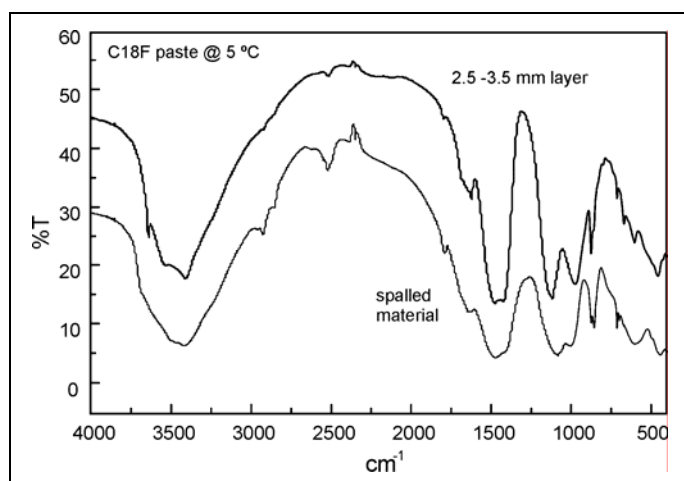


Fig. 11: Espectro FTIR del material desprendido y de la capa a 2.5 – 3.5 mm de profundidad de la pasta de cemento C18F almacenada en solución combinada de sulfatos a 5 °C.

De acuerdo a los estudios previos sobre cementos con moderado contenido de C_3A (14) y los resultados presentados en este trabajo, el ataque de sulfatos es un fenómeno progresivo desde la superficie hacia el interior de la probeta y el mismo involucra varios estados. La secuencia del ataque incluye los siguientes estados:

- 1) La difusión de los SO_4^{2-} en la matriz y lixiviación del CH, los cuales son controlados por permeabilidad de la matriz.
- 2) La formación de ettringita es gobernada por la presencia de compuestos de la fase AFm (monosulfoaluminato, monocarboaluminato o hidratos del C_4AF) y su expansividad dada la presencia de una solución saturada de calcio.
- 3) La formación de yeso y el consumo del CH, cuando la expansión de la ettringita causa la disrupción de la estructura de la pasta o mortero y los iones sulfatos pueden ingresar más fácilmente y reaccionar con el CH para formar yeso.
- 4) La descalcificación del C-S-H, la disminución severa del CH producida por el ataque de los sulfatos o el magnesio causa la inestabilidad y la rotura de sus

enlaces. Este proceso es más severo en las soluciones que contienen sulfato de magnesio.

- 5) La formación de thaumasita como resultado de la reacción entre la ettringita previamente formada y los iones sílice provistos por la descomposición del C-S-H.

A bajas temperaturas, el ataque es más severo sobre las capas superficiales para todos los cementos (incluyendo el cemento COF sin filler calcáreo). Los autores sugieren que la ettringita es más expansiva en estas condiciones ambientales debido a la mayor solubilidad del calcio y el aumento de la estabilidad de la ettringita. Por otro lado, los autores consideran que la capa protectora que se forma de carbonatos y brucita es desprendida por la mayor expansión de la ettringita que se forma debajo de esta superficie. Luego, la thaumasita es el principal producto del ataque en las capas desprendida de la pasta.

6 References

- [1] N. J. Crammond, M. A. Halliwell, "The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions - a microstructural overview", in: Second CANMET/ACI International Symposium on Advances in Concrete Technology, SP-154, American Concrete Institute, USA, 1995, 357-380.
- [2] R.D. Hooton, "Effects of carbonate additions on heat of hydration and sulfate resistance of portland cements", in: P. Klieger, R.D. Hooton (Eds.), Carbonate Additions to Cement, ASTM STP 1064, 1990, 73-81.
- [3] S.A. Hartshorn, J.H. Sharp, R.N. Swamy, "Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes". Cement Concrete Research 29, 1999, 1331-40.
- [4] S.A. Hartshorn, J.H. Sharp, R.N. Swamy. "The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution". Cement Concrete Composites 24, 2002, 351-599;
- [5] A.P. Barker, D.W. Hobbs, "Performance of Portland limestone cements in mortar prisms immersed in sulfate solutions at 5 °C", Cement Concrete Composites 21 (2) 1999, 129-137.
- [6] S. Tsvilis, A. Kakali, A. Skaropoulou, J.H. Sharp, R.N. Swamy. "Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar". Cement Concrete Composites 25 (8) 2003, 969-976.
- [7] Harald Justnes. "Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler", Cement Concrete Composites 25, (8) 2003, 955-959.
- [8] E.F. Irassar, M. González, V. Rahhal, "Sulphate resistance of Type V cements with limestone filler and natural pozzolan", Cement Concrete Composites 22 (5) 2000, 361-368.
- [9] M.A González, E.F. Irassar, "Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C_3A Portland cement", Cement Concrete Research 28 (11) 1998, 1655-1667.
- [10] A. Brosio, S. Collepardi, L. Copolla, R. Troli, M. Collepardi, "Sulfate attack on blended portland cement", in: V.M. Malhotra (Ed).. Proc. Fifth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, Spain, ACI SP 192, 2000, I, 417-432.
- [11] M.A. González, E.F. Irassar, "Ettringite formation in low C_3A portland cement exposed to sodium sulfate solution", Cement Concrete Research 27 (7) 1997, 1061-1072.
- [12] J Bensted, "Characterisation of sulphate wavebands in the infrared spectra of cement minerals", Il Cemento 87 (3) 1990, 137-146.
- [13] S.M. Torres, J.H. Sharp, R.N. Swamy, C.J. Lynsdale, S.A. Huntley. "Long term durability of portland limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack", Cement Concrete Composites 25, (8) 2003, 947-954.

- [14] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M. González. "Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone portland cements at ambient temperature", *Cement and Concrete Research*, 33 (1) 2003, 31-41.