



Revista de la Construcción

ISSN: 0717-7925

revistadelaconstruccion@uc.cl

Pontificia Universidad Católica de Chile  
Chile

Irassar, E. F; Bonavetti, V. L; Menéndez, G  
Cementos con Material Calcáreo: Formación de Thaumasita por Ataque de Sulfatos  
Revista de la Construcción, vol. 9, núm. 1, agosto, 2010, pp. 63-73  
Pontificia Universidad Católica de Chile  
Santiago, Chile

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=127619214007>

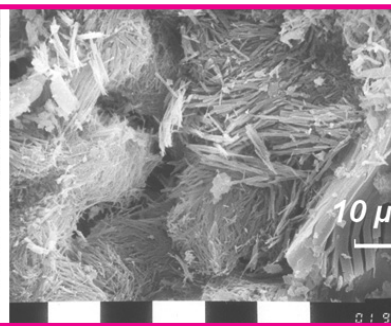
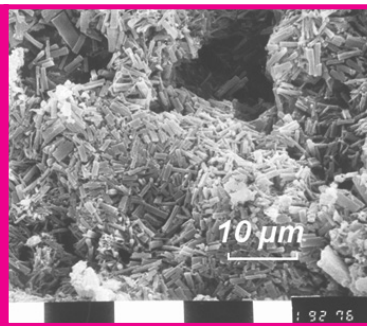
- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica  
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

*Limestone Filler Cements:  
Thaumasite Formation Due  
to the Sulphate Attack*

# Cementos con Material Calcáreo: Formación de Thaumasita por Ataque de Sulfatos



## Autores

IRASSAR, E. F. -  
BONAVETTI, V. L. - MENÉNDEZ, G.

Facultad de Ingeniería.  
Universidad Nacional del Centro  
email: lem@fio.unicen.edu.ar

Fecha de recepción 09/04/2010

Fecha de aceptación 10/06/2010

## Resumen

En los últimos tiempos se ha informado sobre el riesgo de un ataque de sulfatos en los cementos con material calcáreo (CPF) debido a la formación de thaumasita. En el presente trabajo se presentan los resultados de morteros conteniendo 0 y 20% de material calcáreo en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y los resultados obtenidos en pastas de cementos con material calcáreo (0 y 18%) en solución combinada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$  a temperaturas de 5 y 20 °C. Para predecir las condiciones que llevan a la formación de thaumasita en estos cementos se realizó el estudio

de los perfiles por medio de la técnica de DRX.

Los resultados muestran que la thaumasita se forma luego que el ataque produce la fisuración por ettringita y una masiva deposición de yeso la cual produce la inestabilidad del CSH. Este proceso se ve favorecido por la presencia de material calcáreo, el cual aumenta la penetración de iones agresivos debido al incremento de la relación a/c efectiva en la pasta o en el mortero. Por último, la baja temperatura también acelera el ataque.

**Palabras clave:** Cementos con filler calcáreo, ataque por sulfatos, thaumasita, ettringita, material calcáreo, DRX.

## Abstract

*In recent times, the risk of sulfate attack in limestone filler cements (CPF) due to the formation of thaumasite has been reported. This paper presents the results of mortars containing 0 and 20% of calcareous material in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution and the results in cement pastes with lime (0 and 18%) in a combined solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  at temperatures of 5 and 20 °C. To predict the conditions leading to the formation of thaumasite, the survey on profiles was*

*conducted through the DRX technique. Results show that thaumasite is formed when the attack produces ettringite cracking and massive deposition of gypsum, this producing CSH instability. This process is facilitated by the presence of lime, which increases the penetration of aggressive ions due to the increase in the effective w/c ratio in the paste or mortar. Finally, low temperatures also speed up the attack.*

**key words:** Limestone filler cements, sulfate attack, thaumasite, ettringite, calcareous material, X-Ray Diffraction.

## 1. Introducción

Hasta hace pocos años, la formación de thaumasita era una forma inusual del ataque de sulfatos al hormigón. Sin embargo, desde la década de 1960 este mecanismo de ataque ha sido identificado como posible causa de deterioro en los productos de hidratación del cemento portland [1]. La thaumasita es una sal compleja, que se encuentra presente en la naturaleza y contiene sulfato, sílice y carbonato ( $\text{CaSiO}_3 \bullet \text{CaSO}_4 \bullet \text{CaCO}_3 \bullet 15\text{H}_2\text{O}$ ). Es un compuesto bien cristalizado, sus cristales son hexagonales y generalmente en forma de agujas. La estructura de la thaumasita es muy similar a la de la ettringita, por esta razón existen dificultades para identificarla con claridad por medio de la difracción de rayos X (DRX). En el cristal de thaumasita, los iones sílice ocupan el lugar de los iones aluminio de la ettringita. Sin embargo, debido a la valencia diferente de la sílice ( $\text{Si}^{4+}$ ) y el aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ), además de los iones sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), en el cristal de thaumasita se necesita los iones carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) para neutralizar las cargas eléctricas del cristal [2].

De acuerdo a la bibliografía [3] existen dos mecanismos que explican la formación de thaumasita en la pasta de cemento. Uno de ellos se presenta como consecuencia de la evolución de la ettringita, la cual incorpora  $\text{Si}^{4+}$  en su estructura sustituyendo aluminio entre las columnas, y se reemplaza el  $3(\text{SO}_4^{2-})$  intersticial por  $[(\text{SO}_4^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})_2]$ . Este mecanismo da como resultado una solución sólida entre los dos minerales. En el segundo caso, la thaumasita es el resultado de la interacción de sulfatos y carbonatos presentes en solución con el *CSH*. Esta reacción no involucra a la ettringita y puede ocurrir en hormigones diseñados con cementos resistentes a los sulfatos. La formación de thaumasita casi siempre ha estado relacionado a la degradación de edificios históricos, en morteros de asiento o en mezclas de base cementícea con elevada relación agua/cemento usadas para restauración, expuestos a climas fríos y húmedos [2,4,5].

Durante los últimos años, se ha despertado el interés en este tipo de ataque debido al incremento del uso de los cementos con material calcáreo, en el cual la adición finamente dividida actúa como una fuente interna de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Sin embargo, el problema más grave es que la formación de thaumasita puede encontrarse en hormigones elaborados con un cemento apropiado para resistir el ataque de sulfatos. Crammond y Halliwell [6] describen tres casos de hormigones con cementos altamente resistente a los sulfatos que presentaron un severo deterioro debido a la formación de thaumasita. Las investigaciones llevadas a cabo para determinar la resistencia a los sulfatos de los cementos con material calcáreo muestran resultados con diferentes tendencias. Algunos autores [7,8] concluyen que la incorporación de material calcáreo puede incrementar la resistencia

a los sulfatos del cemento, mientras que otros [9-11] consideran que la incorporación de esta adición produce un desmejoramiento de su resistencia dependiendo de la características del clinker y el porcentaje de adición.

En este trabajo se presentan los resultados de los estudios llevados a cabo sobre morteros y pastas elaboradas con cemento con material calcáreo en distintos ambientes con sulfatos a diferentes temperaturas. También se discute el rol de la formación de thaumasita en el proceso de deterioro.

## 2. Materiales y procedimientos de ensayos

**2.1 Morteros estudiados:** Para la elaboración de los morteros se utilizó un cemento portland sin adición (*CPN*), con una composición mineralógica calculada de acuerdo a Bogue de 51 %  $\text{C}_3\text{S}$ , 26 %  $\text{C}_2\text{S}$ , 6 %  $\text{C}_3\text{A}$  y 10 %  $\text{C}_4\text{AF}$ , con una finura Blaine de 285  $\text{m}^2/\text{kg}$ . El cemento con material calcáreo (*CPN+20F*) fue producido mezclando *CPN* con 20% en peso de material calcáreo (*F*), el cual estaba constituido por un 87 % de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) bajo la forma de calcita y su principal impureza fue cuarzo ( $\text{Si}_2\text{O}$ ), con una finura blaine de 710  $\text{m}^2/\text{kg}$ . La Tabla 1 muestra la composición química y las propiedades físicas de los materiales.

Con estos cementos se prepararon morteros con una relación *a/mc* (agua/material cementante) de 0.485 y una relación arena/cemento de 2.75. Se moldearon probetas prismáticas de 285 x 25 x 25  $\text{mm}^3$ , las cuales fueron curadas en agua hasta alcanzar una resistencia a compresión de  $30 \pm 3$  MPa. Luego fueron sumergidas en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.352 M) hasta la edad de ensayo a temperatura ambiente. El pH de la solución fue ajustado periódicamente ( $7 \pm 1$ ) mediante titulación con una solución combinada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.352M) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N). Los resultados completos acerca del desarrollo de la expansión y resistencia ya han sido publicados [9].

**2.2 Pastas estudiadas:** Para la elaboración de las pastas se empleó un cemento portland sin adición (*CPN*) y un cemento con material calcáreo (*CPF18*), ambos con igual clase resistente CP40, ( $f'c > 40$  MPa a 28 días ensayados sobre prismas de morteros ISO-RILEM)). La composición mineralógica del cemento *CPN* fue de 58 %  $\text{C}_3\text{S}$ , 18 %  $\text{C}_2\text{S}$ , 2 %  $\text{C}_3\text{A}$  y 10 %  $\text{C}_4\text{AF}$ , con una finura Blaine de 321  $\text{m}^2/\text{kg}$ . El cemento con adición fue producido por molienda conjunta en una planta de cemento y de acuerdo a la información del fabricante elaborado con el mismo clinker portland y con un reemplazo de 18 % de material calcáreo. La Tabla 1 muestra la composición química y las propiedades físicas de los materiales.



**Tabla 1**  
Composición química y características físicas de los materiales usados

	Morteros		Pastas	
	Cemento portland normal	Material calcáreo	Cemento portland normal	Cemento con 18 % material calcáreo
Composición química, %				
SiO <sub>2</sub>	22.19	10.63	21.44	19.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.08	1.20	3.40	3.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.16	0.78	4.20	3.35
CaO	62.74	47.16	63.45	61.42
MgO	0.58	0.39	0.57	0.57
SO <sub>3</sub>	2.48	0.16	2.91	2.75
Pérdida por calcinación	1.86	37.5	1.82	7.25
<b>Finura (Blaine), m<sup>2</sup>/kg</b>	285	710	321	383
<b>Retenido sobre tamiz, %</b>				
<b>75 µm (#200)</b>	3.38	5.00	3.90	9.70
<b>45 µm (#325)</b>	16.2	14.3	16.4	25.7
<b>Parámetro de posición, µm<sup>a</sup></b>	26.6	13.2	28.8	31.1
<b>Parámetro de homogeneidad<sup>b</sup></b>	0.90	0.61	0.93	0.86

<sup>a</sup> Diámetro característico de la distribución de tamaños de partículas, obtenido a una masa acumulada de 63.2 %.

<sup>b</sup> Pendiente de la curva de distribución del tamaño de las partículas que representa el ancho de la misma.

Las pastas estudiadas tenían una relación  $a/mc$  de 0.5 y fueron moldeadas en probetas de 25 x 25 x 40 mm<sup>3</sup>, curadas un día en los moldes y luego 27 días en agua saturada con cal. A esta edad, todas las caras excepto una, fueron impermeabilizadas con una pintura epoxi para garantizar el flujo uniforme de penetración de la solución de sulfato.

Luego las probetas fueron sumergidas en una solución de 0.176M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.176 M de MgSO<sub>4</sub>, el pH también fue controlado en 7±1 la mitad de las probetas fueron expuestas a temperatura ambiente (20 °C) y otra mitad a una baja temperatura (5 °C).

Cada tres meses durante el primer año de exposición y cada seis meses a partir del segundo año, los prismas fueron examinados visualmente y se registraron los cambios de superficie.

**2.3 Análisis capa a capa:** Para identificar los perfiles de reacción se efectuó el análisis por difracción de rayos X de las muestras pulverizadas obtenida del mortero o de la pasta milímetro a milímetro. El material se obtuvo con un dispositivo abrasivo, y quitando capas de 1 mm de profundidad en forma perpendicular a la cara

del prisma dejando 5 mm de cada lado para evitar los bordes del mismo. Los perfiles se determinaron a 90, 360 y 720 días para los morteros y para las pastas, los primeros milímetros fueron analizados a 0, 180, 360, 720 y 1080 días.

**2.4 Difracción de Rayos X:** Las determinaciones se realizaron con un difractómetro Philips X'Pert equipado con monocromador de grafito, usando radiación CuK $\alpha$ , y operando a 40 kV y 20 mA. El registro se realizó a una velocidad de 2°/min y el intervalo de paso fue de 0.02°. El análisis semicuantitativo de la ettringita, del yeso, del hidróxido de calcio (CH) y del carbonato de calcio se realizó integrando el área bajo el pico de 9.08° 2 $\theta$ , 11.59° 2 $\theta$ , 18.04° 2 $\theta$  y 29.4° 2 $\theta$  respectivamente.

### 3. Presentación de los resultados

**3.1 Morteros:** La Figura 1 muestra la expansión registrada por los morteros frente al ataque de sulfatos [9]. En la misma se puede observar que la incorporación de 20 % de material calcáreo al cemento produce un importante incremento de la expansión. Así a los 180 días de inmersión en la solución, el mortero elaborado

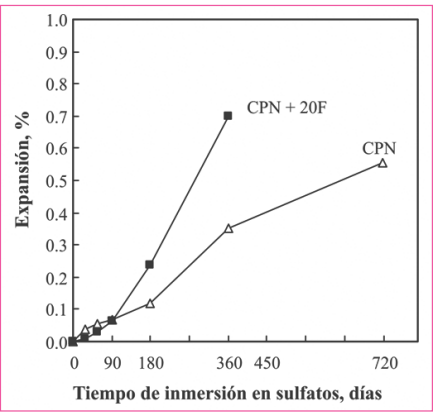
con *CPN+20F* alcanza una expansión 2 veces mayor a la registrada por el mortero con *CPN*, manteniéndose este incremento hasta el año.

Los perfiles de distribución de los compuestos presentes en los morteros elaborados con *CPN* y con *CPN+20F* luego de dos años en solución se muestran en la Figura 2.

En todos los perfiles se observó que los compuestos de leteños siguen una ley de variación similar en la zona de transición del ataque. En esta zona, la ettringita presenta una distribución en forma de campana, y existe una relación inversa entre la cantidad de yeso y de CH. En la superficie, el contenido de yeso es máximo mientras que el contenido de CH declina notablemente, a mayor profundidad el contenido de yeso decrece rápidamente y el CH alcanza su valor máximo.

**Figura 1**

Expansión de los morteros inmersos en la solución de sulfatos de sodio

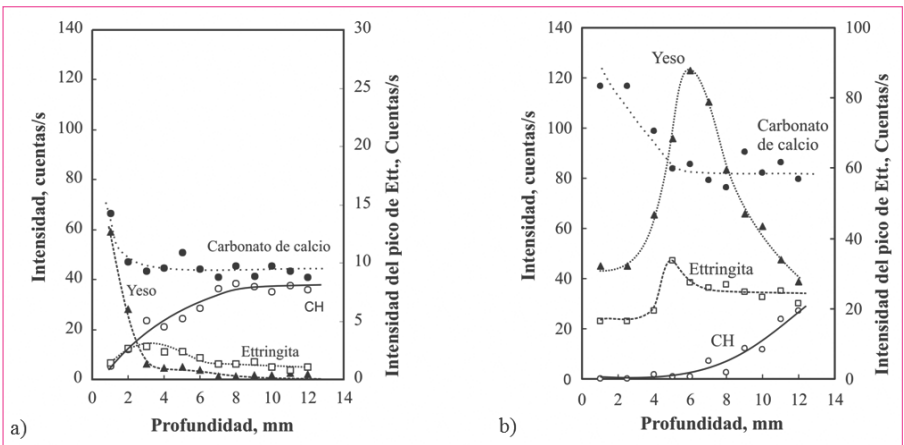


En estos perfiles también se puede observar que la distribución del carbonato de calcio se incrementa en la superficie hasta un nivel constante que representa el contenido de material calcáreo en la mezcla.

Para el mortero elaborado con *CPN*, se observó que la zona de alteración alcanza entre 4 y 5 mm de profundidad, y el principal cambio ocurrido entre uno y dos años de exposición fue la formación de ettringita a lo largo de toda la sección de la probeta.

Para el mortero con *CPN+20F*, los perfiles indicaron que la zona de alteración provocada por el ataque tiene una profundidad de 4 mm a la edad de un año, y que se ha alcanzado toda la profundidad de la probeta (12.5 mm) al cabo de dos años de inmersión. Luego de un año, el pico principal de ettringita se pudo detectar desde la superficie hasta el centro de la probeta, mientras que solo una pequeña deformación de su pico principal fue observada en los dos primeros milímetros, sin registrarse ningún pico característico propio de la thaumasita.

La formación de yeso fue detectada hasta los 6 mm de profundidad y como consecuencia se produjo una reducción del contenido de CH en la misma profundidad. A los dos años, este mortero ha sufrido el agotamiento total del CH desde la superficie hasta los 6 mm de profundidad (Figura 2). Por otro lado, el yeso domina la zona de alteración con una elevada proporción en el mortero y una distribución también en forma de campana. La thaumasita se pudo detectar en el difractograma para los dos primeros milímetros a través de su pico característico ubicado a  $2\theta: 19.35^\circ$ . Mientras que la deformación del pico principal de ettringita se pudo observar desde la capa superficial hasta la capa de 6 mm como se muestra en la Figura 3.

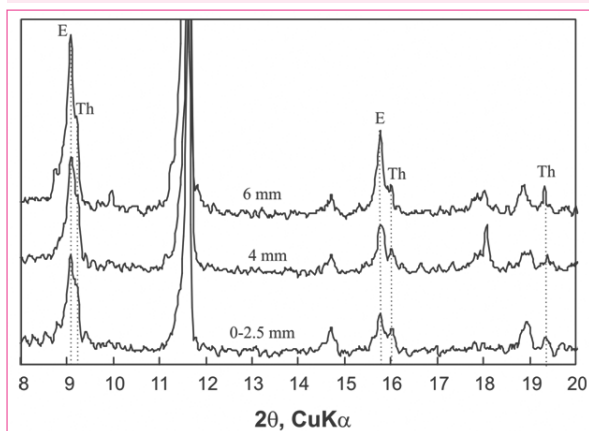


**Figura 2**

Perfiles de distribución de los compuestos presentes en los morteros a 2 años.  
a) *CPN* y b) *CPN+20F*

**Figura 3**

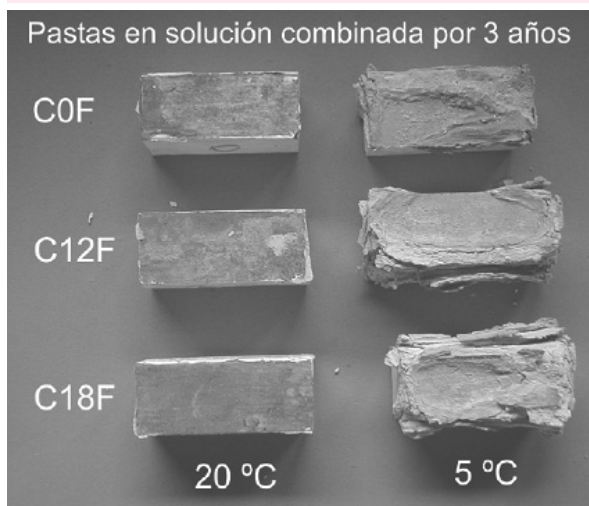
Detalle del pico de ettringita en los difractogramas de los primeros 6 mm del mortero con cemento con CPN+20F a dos años.  
E: ettringita, Th: thaumasita



**3.2. Pastas:** La Figura 4 muestra el aspecto visual de los prismas expuestos a la solución combinada de sulfatos luego de tres años de exposición. Los prismas elaborados con los tres cementos expuestos a la solución de sulfatos a 20 °C no presentaron un deterioro visual significativo, mientras que los expuestos a 5 °C, después de 12 meses de exposición evidenciaron un progresivo deterioro de los bordes y de la superficie. Al cabo de tres años, presentaron sus bordes y esquinas considerablemente corroídas e importantes desprendimientos de la capa superficial.

**Figura 4**

Aspecto visual de los prismas a los 3 años de exposición



### 3.2.1 Evolución de la composición mineralógica de la capa superficial

La evolución en el tiempo de los compuestos formados en la capa superficial de las pastas elaboradas con CPN y CP18F expuestas a la solución combinada de sulfatos y a distintas temperaturas se presenta en las Figuras 5 a 8.

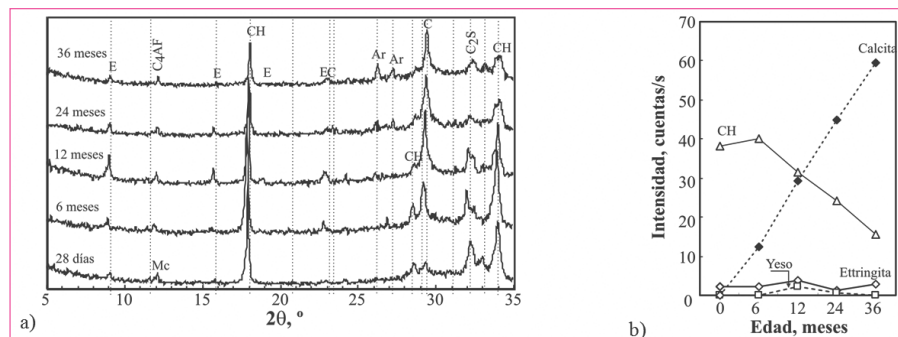
**Cemento CPN expuesto a 20 °C:** Antes de la exposición a la solución de sulfato (Figura 5a y 6a, 28 días), el análisis por DRX reveló la presencia de CH, algunos picos correspondientes a los compuestos del cemento sin hidratar ( $C_2S$  y  $C_4AF$ ) y una muy leve carbonatación. También se observó la existencia de ettringita, sin embargo no fue posible detectar compuestos de hidratación de la forma AFm (monosulfoaluminato de calcio hidratado).

El progreso del ataque superficial (Figura 5a y b) muestra la formación de ettringita a los 6 meses de exposición, acompañada por una disminución del CH y un aumento de calcita debidos a la carbonatación.

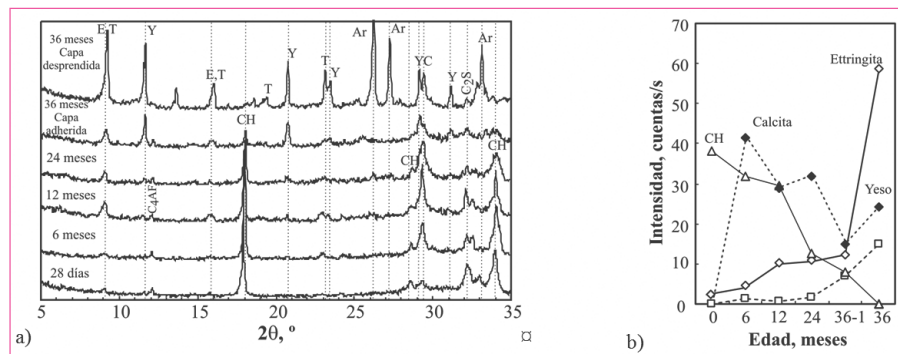
A los 12 meses, se incrementa la cantidad de ettringita y se produce una disminución de la cantidad de CH, pero aún no fue posible detectar la precipitación de yeso en el sistema. La formación incipiente de aragonita y la hidratación del  $C_2S$  son los cambios más significativos a los 24 meses. Al cabo de tres años, se pudo observar la formación en capa superficial de ettringita, algo de CH y carbonato de calcio bajo la forma de calcita y aragonita. La cantidad de ettringita no presenta cambios muy significativos en el tiempo, mientras que la cantidad de yeso detectada fue entre muy baja a nula. Por último fue posible observar compuestos del cemento sin hidratar hasta después del año de exposición.

**Cemento CPN expuesto a 5 °C:** Al cabo de 6 meses, la capa superficial (Figura 6a y b) muestra la presencia de ettringita, en un ambiente con abundante cantidad de CH y la incipiente precipitación de carbonato de calcio bajo la forma de calcita. Al año de exposición se produce un aumento en la cantidad de ettringita, una disminución del CH y comienza a detectarse el yeso. El cambio más importante observado a los dos años es la incipiente formación de aragonita. Por último a los tres años la capa superficial se encuentra completamente desprendida del prisma representando el último estado del ataque. La misma está formada en su gran mayoría por thaumasita, claramente identificada por la presencia del pico característico  $2\theta$ : 19.35 °, una importante cantidad de yeso y el carbonato de calcio cristalizado bajo la forma de aragonita. Mientras que en la capa adherida al prisma se pudo observar una importante cantidad de ettringita-thaumasita y yeso, y una muy baja cantidad de CH.





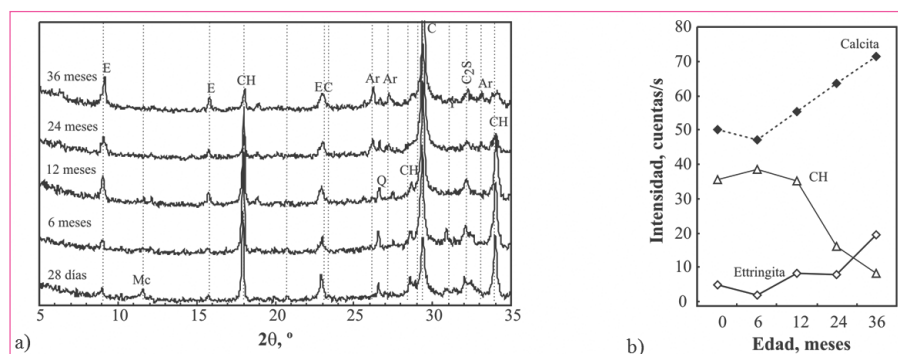
**Figura 5**  
Evolución mineralógica de la capa superficial de los prismas elaborados con CPN a 20 °C.  
a) Difractograma y b) Análisis semicuantitativo.  
C<sub>4</sub>AF: ferroatluminato tetracálcico, C<sub>2</sub>S: silicato bicálcico, E: ettringita, CH: hidróxido de calcio, C: calcita



**Figura 6**  
Evolución mineralógica de la capa superficial de los prismas elaborados con CPN a 5 °C.  
a) Difractograma y b) Análisis semicuantitativo.  
C<sub>4</sub>AF: ferroatluminato tetracálcico, C<sub>2</sub>S: silicato bicálcico, E: ettringita, T: Thaumassita, Y: yeso, CH: hidróxido de calcio, Ar: Aragonita C: Calcita

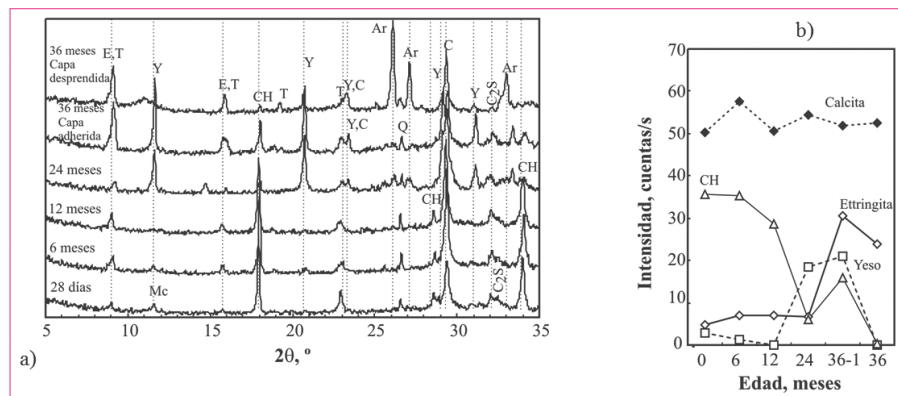
**Cemento CP18F expuesto a 20 °C:** Previo a la exposición en sulfatos, la pasta elaborada con CP18F (Figura 7a y b) presenta los picos de ettringita bien definidos y también de monocarboaluminato de calcio hidratado (fase AFm) representada por su pico principal en 11.64 ° 2θ. Si bien este pico coincide con uno de los picos principales del yeso (11.59 ° 2θ), la falta de deformación del pico y la ausencia del pico de yeso en 20.7 ° 2θ permitieron descartar su presencia. Adicionalmente se observa una importante cantidad de calcita proveniente del material calcáreo y de cuarzo debido a su impureza más importante.

El análisis de la capa superficial (Figura 7a y b) a los 6 meses muestra el aumento en la cantidad de ettringita y abundante CH. A partir de esta edad se produce un incremento constante en la cantidad de carbonato de calcio bajo la forma de calcita. En tanto que a los tres años, se detectan los picos de aragonita y la capa superficial registra una importante cantidad de ettringita (no se puede confirmar la formación de thaumasita) y una disminución considerable del CH.



**Figura 7**  
Evolución mineralógica de la capa superficial de los prismas elaborados con CP18F a 20 °C.  
a) Difractograma y b) Análisis semicuantitativo.  
C<sub>2</sub>S: silicato bicálcico, E: ettringita, CH: hidróxido de calcio, Ar: Aragonita C: Calcita, Mc: monocarboaluminato de calcio hidratado





**Figura 8**

Evolución mineralógica de la capa superficial de los prismas elaborados con CP18F a 5 °C. a) Difractograma y b) Análisis semicuantitativo. C<sub>2</sub>S: silicato bicálcico. E: ettringita, T: Thaumasita, Y: yeso, CH: hidróxido de calcio, Ar: Aragonita C: Calcita, Mc: monocarboaluminato de calcio hidratado

**Cemento CP18F expuesto a 5 °C:** La pasta elaborada con CP18F (Figura 8a y b), entre los 6 y 12 meses de exposición no presentó un aumento significativo en cuanto al contenido de ettringita, disminuyó la cantidad de monocarboaluminato de calcio hidratado y el contenido de CH permaneció aproximadamente constante.

A los dos años el cambio más importante fue la formación de grandes depósitos de yeso en la capa superficial, con menor cantidad de CH y la incipiente precipitación de aragonita.

Al cabo de tres años, la capa adherida al prisma presenta una elevada cantidad de ettringita-thaumasita identificada por el desdoblamiento del pico 15.75-16.0 ° 2θ y el pico propio en 19.35 ° 2θ. El contenido de CH es bajo y el carbonato de calcio se encuentra cristalizado bajo la forma de aragonita. En la capa desprendida, el análisis revela principalmente la formación de thaumasita y la desaparición del yeso. En este ambiente, la aragonita es el resultado de la descomposición de los compuestos cálcicos.

### 3.2. Penetración del ataque

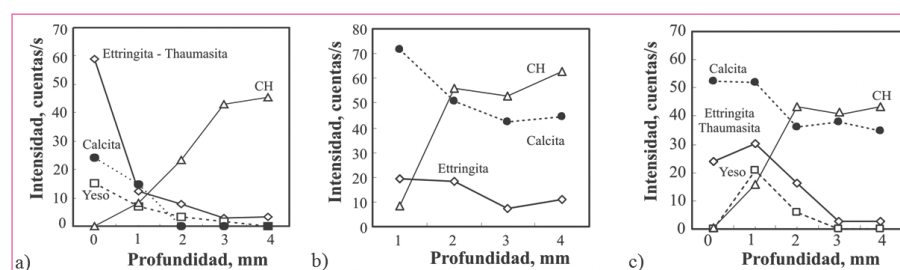
La Figura 9 muestra los resultados del análisis semicuantitativo a distintas profundidades de la pasta elaborada con CPN a 5 °C y de las pastas con CP18F a 5 y 20 °C luego de tres años de exposición en una solución de sulfatos combinada.

**Cemento CPN a 5 °C:** En la Figura 9a se puede observar que la capa superficial desprendida del prisma, contiene una importante cantidad de yeso, de ettringita-thaumasita y de calcita, mientras que el CH ha desaparecido por completo. A medida que aumenta la profundidad se incrementa la intensidad del pico de CH, mientras que disminuye la cantidad de los compuestos formados por el ataque de sulfatos (ettringita y yeso) y los producidos por la carbonatación (calcita y aragonita). A los 3 mm de profundidad la pasta se encuentra sin alteraciones y presenta una composición similar a la determinada previamente al ataque (28 días).

**Cemento CP18F a 20 °C:** El perfil de los compuestos (Figura 9b) muestra que la única zona alterada es la capa superficial con abundante cantidad de ettringita y una considerable disminución en la cantidad de CH. A esta temperatura no se detectó la formación de yeso.

**Cemento CP18F a 5 °C:** La capa desprendida está compuesta principalmente por ettringita-thaumasita y carbonato de calcio bajo la forma de calcita y en mayor proporción bajo la forma de aragonita. No se detecta la formación de CH, ni de yeso (Figura 9c).

En la capa adherida al prisma también se observa la presencia de estos compuestos acompañados por una gran cantidad de yeso y una baja proporción de CH. A los 3 mm de profundidad se observa un ambiente con



**Figura 9**

Perfil del ataque a los tres años. a) CPN a 5 °C, b) CP18F a 20 °C y c) CP18F a 5 °C

alto contenido de CH y algunos productos derivados de la reacción con los sulfatos. Por último en las capas más profundas, la pasta permanece sin alteración con la presencia de CH, ettringita y monocarboaluminato de calcio hidratados, todos ellos productos de la hidratación del cemento portland.

#### 4. Discusión

Los resultados obtenidos indican que el ataque de sulfatos en los morteros o en las pastas con cementos portland o con cemento con material calcáreo es un fenómeno que progresa desde la superficie hacia el interior de la probeta y que el mismo presenta varias reacciones. La secuencia de estas reacciones es la siguiente:

- (1) la difusión de los iones sulfatos en el interior de la pasta y el proceso de lixiviación del CH hacia la solución;
- (2) la formación de ettringita;
- (3) la formación de yeso y el consumo del CH;
- (4) la descalcificación del CSH; y finalmente
- (5) la formación de thaumasita.

Cuando las probetas se sumergen en la solución se inician dos flujos de iones con sentido opuesto que difunden desde y hacia la solución. Los iones sulfatos y magnesio (en el caso de la solución combinada) en solución difunden hacia el interior de la probeta, mientras que los iones  $(OH)^-$  y el  $Ca^{2+}$  proveniente de la disociación del CH difunden hacia la solución. Esta doble corriente puede establecerse debido al control del pH en la solución y la intensidad de la misma depende de la porosidad, tortuosidad y distribución de poros del mortero y los cambios que produce el ataque sobre estas variables [12]. La profundidad de la zona de alteración permitió establecer que el mortero con *CPN* presenta un proceso de difusión más restringido que el mortero con *CPN20F*. En la pasta se observa lo mismo para el cemento *CPN* con relación al *CPF18*. La capa de MH que puede formarse por la presencia  $MgSO_4$  también puede detener o retardar este intercambio.

La formación de ettringita se produce por la reacción de los iones sulfatos con las fases AFm (por ejemplo: monosulfoaluminato o monocarboaluminato) que se encuentran presentes en el mortero o en la pasta. En el caso de cementos de bajo contenido de  $C_3A$ , la ettringita también puede ser formada por la reacción con los hidratos de la fase ferroaluminatos [13]. En los perfiles se puede observar que a la máxima profundidad de alteración o en las capas superficiales a las primeras edades del ataque, tanto en el mortero como en la pasta se detecta ettringita. Esto indica que los monocarboaluminatos formados durante la hidratación del

cemento con material calcáreo son inestables al igual que los monosulfoaluminatos en presencia de sulfatos.

El crecimiento de los cristales de ettringita en la pasta tiene lugar a nivel submicroscópico produciendo su disrupción que finalmente ocasiona la fisuración. Los grandes cristales de ettringita se encuentran depositados en la interfases pasta-agregado en los poros o en las fisuras debido a un proceso de mineralización secundaria. La distribución de ettringita en forma de campana es atribuida a su descomposición en la zona superficial. La ettringita no es estable cuando el pH de la solución de poros cae por debajo de 10.7 [14]. En este trabajo, la caída puede deberse al control del pH en la solución o en casos naturales al progreso de la carbonatación.

La formación de yeso comienza cuando la fase AFm deja de suministrar alúmina a la solución de poros. En este momento los iones sulfatos que ingresan reaccionan con el  $Ca^{2+}$  para formar yeso y producen la disolución de CH para mantener el equilibrio. Como se observa en la Figura 2, el yeso es detectado generalmente en las capas más externas a donde se observa el máximo de la distribución de ettringita. Como esta reacción lleva a la sustitución del CH, generalmente en los morteros los cristales de yeso se localizan en la zona de la interfases pasta-agregado, mientras que en pastas se ha observado formando venas paralelas al frente de ataque [15]. El estado final muestra un ambiente dominado por la presencia de yeso y en este momento el CSH comienza a perder su resistencia y rigidez intrínseca provocando que el crecimiento de los cristales tanto de yeso como de ettringita causen una mayor expansión.

El consumo de CH en el mortero o en la pasta, por la formación de yeso en la solución de  $Na_2SO_4$  [15] o de  $MgSO_4$  [16], crea un ambiente circundante al CSH de bajo pH que lleva a su descomposición.

EL CSH es descompuesto cuando el pH cae por debajo de 9 en la solución de poros [17]. La descalcificación del CSH en soluciones de  $Na_2SO_4$  es mucho más lenta que en la solución con  $MgSO_4$ . Como se muestra en el perfil de *CPN+20F*, la desaparición del CH en los primeros milímetros produce una caída del pH en los poros, la cual es suficiente como provocar la descomposición del CSH y de esta forma proveer la sílice activa necesaria para la formación de thaumasita. En las pastas de cementos de bajo  $C_3A$  a ambas temperaturas, luego de 3 años, se ha consumido totalmente el CH en los primeros milímetros, por lo tanto es de esperar la descalcificación del CSH en esa zona.

Finalmente, los compuestos necesarios para formar la thaumasita están presente en los cementos que contienen material calcáreo. La solución de ataque provee

los iones sulfatos, la descomposición del CSH provee la sílice en solución y el material calcáreo es la fuente de los iones carbonatos para la formación thaumasita.

La Figura 10a ilustra la alteración de la microestructura en la zona cercana a la superficie del mortero elaborado con *CPN+20F* a dos años de inmersión. A una profundidad de 3-4 mm se pueden observar la deposición masiva de cristales conteniendo sílice y alúmina (determinados por EDAX), indicando la coexistencia de los cristales ettringita-thaumasita en solución sólida (Figura 10b).

Las características del ataque de thaumasita son distintas a la ettringita. La thaumasita causa una masa incoherente del mortero, mientras que la ettringita causa expansión y fisuración. La superficie de los morteros de *CPN+20F* y la capa superficial de las pastas estacionadas a baja temperatura era fácilmente desgranable con los dedos, mientras que el mortero *CPN* estaba fisurado pero se mantuvo coherente. En todos los casos la formación de

thaumasita fue precedida por la formación de ettringita. Tanto en los morteros como en las pastas se ha formado ettringita como primera instancia del proceso de ataque.

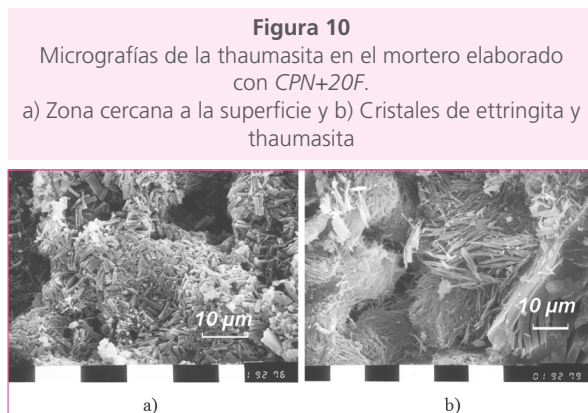
También los resultados en pasta prueban que las bajas temperaturas favorecen la formación de ettringita. Las probetas de pastas almacenadas a 5 °C presentaron mayor deterioro luego de tres años que las probetas estacionadas a temperatura ambiente. La baja temperatura favorece el proceso, pues la ettringita presenta una mayor insolubilidad y es más expansiva debido a la mayor solubilidad del CH. Por último, los resultados en mortero también indican que la thaumasita se forma a temperatura ambiente como ha sido detectado por Diamond [18] en hormigones.

## 5. Conclusiones

La mayor profundidad de la zona de descomposición de los productos de hidratación en los cementos de contenido moderado de  $C_3A$  (6 %) y con la incorporación de 20 % de material calcáreo indican que son más susceptibles al ataque de sulfatos que el cemento portland sin adición. Sin embargo, estos cementos con o sin adición presentan el mismo proceso de degradación en un ambiente con sulfatos.

En el caso de las pastas de cementos con clinker de bajo contenido de  $C_3A$ , se puede observar una mayor degradación en las probetas almacenadas a bajas temperaturas.

La formación de thaumasita favorecida por una baja temperatura produce una mayor fisuración, favorece la deposición de yeso y el consecuente consumo de CH provoca la caída del pH que causa la inestabilidad del CSH y la calcita, favoreciendo la formación de aragonita.



## Referencias

1. B. Erlin, D.C. Stark, Identification an occurrence of thaumasite in concrete. Highway Research Record, 113 (1966) 108- 113.
2. M. Collepardi, Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings, Materials & Structures, 23 (1990) 81-102.
3. J.A. Grijalvo et al, Thaumasite formation in hydraulic mortars and concretes. ACI SP 192-71 Vol 2 pp. 1173-1189 (2000).
4. M.E. Gaze, N.J. Crammond, The formation of thaumasite in a cement:lime:sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solutions Cement Concrete Composite 22 (3) (2000) 209-222.
5. U. Ludwig, S. Mehr, Destruction of historical buildings by formation of ettringite and thaumasite, Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cem, Brazil, 1986, V, pp. 181-188.
6. N. J. Crammond, M.A. Halliwell, The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions - a microstructural overview, ACI SP-154, pp. 357-380 (1995).
7. G. Piasta et al., Influence of limestone powder filler on microstructure and mechanical properties of concrete under sulphate attack, Proc. 10 Int. Congr. Chem. Cem., Sweden, 1998, 4iv018 8pp.
8. J. Zelic et al., Durability of the hydrated limestone-silica fume Portland cement mortars under sulphate attack, Cement Concrete Research, 29 (6) (1999) 819-826.
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. S.A. Hartshorn, J.H. Sharp, R.N. Swamy, Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes, Cement Concrete Research, 29 (8) (1999) 1331-1340.
11. A. Brosoi, S. Collepardi, L. Copolla, R. Troli, M. Collepardi, Sulfate attack on blended portland cement, ACI SP 192, I, .pp. 417-432 (2000).
12. E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M. González, M. Trezza. Thaumasite formation in limestones filler cement exposed to sodium sulfate solution at ambient temperature., Cement and Concrete Composite. 27, (1), 77-84, 2005.
13. 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.
14. A. Gabrisova, J. Havlica. Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values. Cement and Concrete Research, 1991;21(6):1023-1027.
15. R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, Microstructural and Microanalytical Studies of Sulfate Attack. I. Ordinary Portland Cement Paste, Cement Concrete Research, 22 (6) (1992) 1027-1038.
16. D. Bonen, A Microstructural Study of the Effect Produced by Magnesium Sulfate on Plain and Silica Fume-Bearing Portland Cement Mortars, Cement Concrete Research, 23 (3) (1993) 541-553.
17. P.K. Mehta, Sulfate attack on concrete - A critical Review,, Materials Science of Concrete III, American Ceramic Society, Westerville, USA, pp. 105-130 (1992).
18. S. Diamond, Microscopic Features of ground water induced sulfate attack in highly permeably concretes, ACI SP 192, I, pp. 403-416 (2000).