

*The Influence of Sulfuric
Environments on Concretes
elaborated with Sulfate
Resistant Cements and
Mineral Admixtures. Part 1:
Concrete exposed to Sodium
Sulfate (Na_2SO_4).*

Estudio de la influencia de los medios con presencia de sulfatos en hormigones con cementos sulforresistentes y adiciones minerales. Parte 1: Hormigones expuestos a sulfato sódico (Na_2SO_4)



Autores

BERNAL CAMACHO, J. Universidad Politécnica de Madrid.
Department of Civil Engineering: Construction
C/ Profesor Aranguren, sn, 28040 Madrid, Spain
jesusmanuel.bernal.camacho@alumnos.upm.es

MAHMOUD ABDELKADER, S. Universidad Politécnica de Madrid.
Department of Civil Engineering: Construction
C/ Profesor Aranguren, sn, 28040 Madrid, Spain
safwat.mahmoud@upm.es

REYES POZO, E. Universidad Politécnica de Madrid.
Department of Civil Engineering: Construction
C/ Profesor Aranguren, sn, 28040 Madrid, Spain
ereyes@caminos.upm.es

MORAGUES TERRADES, A. Universidad Politécnica de Madrid.
Department of Civil Engineering: Construction
C/ Profesor Aranguren, sn, 28040 Madrid, Spain
amoragues@caminos.upm.es

Fecha de recepción 17/6/2013

Fecha de aceptación 1/8/2013

Código interno RDLC 0147

Resumen

El estudio del ataque de sulfatos en el hormigón se considera de gran importancia para la conservación de la integridad estructural de las construcciones. Su agresividad se basa en la degradación de la matriz cementicia modificando las características iniciales de diseño. En el presente trabajo se estudia la resistencia del hormigón al ataque de sulfatos provenientes de sulfato sódico (Na_2SO_4). Para llevar a cabo la investigación se diseñaron cuatro dosificaciones de hormigón empleando cementos sulforresistentes y adiciones minerales. Se llevó a cabo una propuesta experimental donde las muestras de hormigón

se sumergieron en disolución de sulfato sódico (Na_2SO_4) de concentración 1M. Posteriormente se realizaron ensayos de resistencia mecánica, capacidad de transporte de sulfatos y propiedades microestructurales, a distintas edades. Los resultados obtenidos se compararon con valores de referencia de mezclas de hormigón curadas expuestas a hidróxido cálcico [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. De acuerdo a los resultados obtenidos, el hormigón con escoria de alto horno presentó las mejores características de durabilidad frente a sulfatos provenientes de sulfato sódico.

Palabras clave: Hormigón, sulfatos, cementos sulforresistentes, adiciones minerales.

Abstract

The study of sulfate attack in concrete is considered vital for the preservation of the structural integrity of constructions. Its aggressive behaviour causes degradation of the cement matrix which changes the initial properties of the material. In this article, the sulfate resistance of concrete is studied. To that goal, four different concrete mixes were made with sulphur resistant cement. The concretes were tested for compressive strength, transport

capacity of sulfates and microstructural properties. An experimental program was proposed in which the concrete samples were submerged in sodium sulphate (Na_2SO_4) solution. The obtained results were compared with reference values of concretes cured in calcium hydroxide [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. According to the results the concrete with ground granulated blast-furnace slag presented the best behavior when exposed to sodium sulphate (Na_2SO_4) solution.

Keywords: Concrete, sulfates, sulfate resistant cements and mineral admixtures.

1. Introducción

El ataque de sulfatos en el hormigón está considerado como un mecanismo de degradación sumamente agresivo, ya que actúa directamente sobre la integridad de la matriz cementicia modificando sus características de diseño. Las sales de sulfatos están presentes principalmente en suelos selenitosos, agua de mar y aguas residuales de procesos industriales (Cánovas, 2011). La acción del ion SO_4^{2-} puede conducir a expansiones y fisuraciones del hormigón, debido a la formación de etringita al combinarse con los aluminatos de calcio hidratado (Abdelkader S. M., 2010). Diversos estudios identifican el sulfato sódico (Na_2SO_4) y el sulfato magnésico (MgSO_4) como los principales compuestos químicos en disolución en contacto con el hormigón. El primero reacciona principalmente con el hidróxido cálcico para formar sulfato cálcico (yeso), que subsecuentemente en presencia de aluminato tricálcico (C_3A) forman monosulfoaluminatos y etringita. Mientras el sulfato magnésico reacciona principalmente con los productos hidratados del cemento formando yeso e hidróxido de magnesio (brucita) (Neville, 2004). La aparición de brucita tiende a reducir la permeabilidad del hormigón protegiendo las capas internas. Sin embargo, esta formación de brucita puede llegar a reducir la estabilidad de los silicatos cálcicos hidratados (gel C-S-H) en la pasta del cemento provocando una reducción de la resistencia a compresión (Shah & Hookham, 1998).

La velocidad de ataque de los sulfatos depende de la concentración de estos en la solución, los efectos llegan a ser sensibles para concentraciones por encima 1% y 0.5%, en el caso del sulfato sódico y sulfato magnésico, respectivamente (Eglinton, 1998). La vía de acción del sulfato depende del tipo de catión que lo acompaña (Al-moudi, Maslehuddin y Saadi, 1995). La formación de yeso y sus efectos durante el ataque de sulfatos en el hormigón, no están del todo definidos. Los investigadores advierten de expansiones y subsecuente agrietamiento del hormigón (Tian y Cohen, 2000). Por otra parte Mather (1997) señala que no existe evidencia de expansiones significativas durante la formación de yeso derivado del ataque por sulfatos sobre la pasta de cemento. Harrison (1992) manifiesta la misma idea. Las investigaciones de Rasheeduzzafar *et al.* (1994) en muestras de morteros y pasta sumergidas en soluciones de sulfato sódico y sulfato magnésico, señalan que los daños se presentaron principalmente por desprendimiento y reblandecimiento, siendo menor el grado de agrietamiento mostrado, produciéndose además una reducción considerable de la resistencia a compresión. El medio agresivo de sulfato magnésico está considerado de mayor grado de agresividad que el sulfato sódico, debido al des-

censo del pH de la solución de los poros en la pasta de cemento hidratada (Metha, 1992).

Diversos estudios señalan que la durabilidad del hormigón mejora con el empleo de adiciones, ya que disminuyen la permeabilidad, reducen la porosidad total y mejoran la distribución del tamaño de poro de la matriz del hormigón (Khan, 2010). Existen investigaciones referentes al empleo de Na_2SO_4 como activador químico de las adiciones, principalmente de la ceniza volante y la escoria de alto horno (Ma, Liu, Brown y Komarneni, 1995) (Shi, 1996) (Regourd, 1980) (Wu y Naik, 2003). Los resultados muestran mejoras en resistencia mecánica y una mayor compactación a nivel microestructural.

En la presente investigación se expone la primera parte de la investigación realizada en medios con sulfatos, la cual estudia el comportamiento de distintas mezclas de hormigón frente a una solución de sulfato sódico (Na_2SO_4) de concentración 1 molar, hasta la edad de 18 meses. El estudio experimental se centró en cuatro hormigones, un hormigón patrón elaborado con cemento sulforresistente CEM I 42,5 R/SR (UNE-EN 197-1:2000) y tres utilizando adiciones minerales. Para la mezcla con escoria de alto horno se empleó cemento sulforresistente CEM III/B 42,5 L/SR (UNE-EN 197-1:2000). En el resto de dosificaciones se sustituyó parcialmente el cemento, empleando adiciones de humo de sílice y ceniza volante en un 10% y 20%, respectivamente.

2. Materiales empleados y métodos

2.1. Materiales

Se diseñaron cuatro mezclas de hormigón empleando dos tipos de cementos sulforresistentes, CEM I 42,5 R/SR y CEM III/B 42,5 L/SR. Se dosificaron adiciones de humo de sílice (HS) y ceniza volante (CV), como sustitución parcial del cemento empleando valores de 2 y 0,3 como coeficientes de eficacia (K), respectivamente. La relación agua/material cementante se estableció en 0,45 para todas las mezclas. Se emplearon áridos gruesos de naturaleza caliza procedentes de machaqueo con tamaño 4/20 mm y arena silíceo de río con tamaño 0/4 mm. Además, se utilizó aditivo superplastificante (SIKA Viscocrete 3425) para controlar los valores de asentamiento. La Tabla 1 muestra las dosificaciones definidas para la elaboración de las mezclas, junto con la nomenclatura utilizada para cada una de ellas. La composición química y propiedades físicas de los materiales cementicios se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1. Dosificaciones según el método de la peña (kg/m³)

Material	CPRS	CPRS+HS	CPRS+CV	EHA
Cemento	380	304	357	380
Humo de Sílice	0	38	0	0
Cenizas Volantes	0	0	76	0
Agua	171	154	194	171
Grava	1022	1067	966	1022
Arena	787	800	770	787
SP (%)	0,97	1,8	0,7	1,3

Tabla 2. Composición química y propiedades físicas de los materiales cementicios

Parámetro (%)	CEM I 42,5 R/SR	CEM III/B 42,5 L/SR	HS	CV
SiO ₂	21.58	26.70	85.0	40.66
Al ₂ O ₃	3.48	7.40	--	30.02
Fe ₂ O ₃	4.78	1.80	--	19.93
CaO	67.64	50.20	1.0	8.09
MgO	1.00	6.80	--	1.70
Na ₂ O	--	0.23	1.5	0.22
K ₂ O	--	0.78	--	1.13
SO ₃	3.3	3.03	2.0	0.85
Cl ⁻	0.01	0.03	0.1	0
Perdida al fuego	--	1.50	--	1.14
Perdida por calcinación	3.16	--	4.0	--
Residuo Insoluble	1.25	1.48	--	--

El hormigón se fabricó siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 12390-2:2001, a una temperatura comprendida entre 20-25°C. Se utilizó una amasadora de eje vertical, con cuba fija, paletas giratorias con movimiento planetario con capacidad de 100 litros. Para cubrir la totalidad del programa experimental establecido, se elaboraron probetas cilíndricas

de Ø=150 mm y h=300mm, además de probetas de Ø=100mm y h=200mm.

2.2. Métodos empleados

El hormigón en estado endurecido se ensayó en condiciones normales curado en una solución de hidróxido calcio, estos valores se tomaron como referencia para comparar los resultados obtenidos de los hormigones expuestos a diferentes medios agresivos. Los ensayos consistieron en la medida de propiedades mecánicas, capacidad de transporte de agentes agresivos y propiedades microestructurales. El estudio de las propiedades mecánicas se centró en ensayos de resistencia a compresión (UNE-EN 12390-2:2001). Para evaluar la capacidad de transporte de los hormigones las muestras fueron sometidas a ensayos de difusión no estacionaria. Los análisis se realizaron según la norma (UNE-EN 196-2:2006). La caracterización microestructural consistió en ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio (PIM), análisis térmicos (termogravimétricos y térmico diferencial) y ensayos de difracción por Rayos-X.

3. Resultados y discusiones

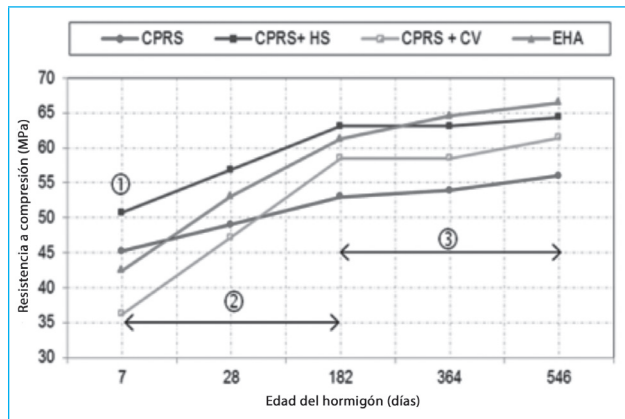
3.1. Caracterización del hormigón en estado endurecido

Los hormigones empleados en los ensayos de caracterización se curaron dentro de una solución saturada de Ca(OH)₂ a 20-25°C de temperatura. Para el estudio del hormigón en estado endurecido se llevaron a cabo ensayos de caracterización mecánica y microestructural, que se han tomado como valores de referencia para compararlos con los hormigones expuestos a medios agresivos. La caracterización mecánica se basó en ensayos de resistencia a compresión a distintas edades para estudiar su evolución y la influencia de las adiciones empleadas. Las propiedades a nivel microestructural se determinaron mediante ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio, análisis térmico diferencial y difracción de rayos X. Mediante estos ensayos se determinaron valores de porosidad y distribución de tamaño de poros, además de identificar los productos de la hidratación del cemento y de las reacciones puzolánicas de las adiciones.

3.1.1 Caracterización mecánica

Los ensayos de propiedades mecánicas se llevaron a edades de 7, 28, 182, 364 y 546 días. Los resultados del ensayo a compresión se muestran en la Figura 1, donde se representa la evolución de la resistencia mecánica de las muestras.

Figura 1. Evolución de la resistencia a compresión del hormigón



Los resultados a 28 días permiten clasificar los hormigones como de alta resistencia, mayor de 50 MPa según la Instrucción Española del Hormigón Estructural (EHE) (EHE, 2008). Analizando de forma conjunta las curvas de evolución de resistencia de las mezclas (Ver Figura 1), se observan 3 zonas de interés. La zona 1 ilustra la resistencia inicial a 7 días, la cual depende de la velocidad de hidratación del cemento y la actividad puzolánica de la adición. La mezcla CPRS+HS aparece con el valor mayor de resistencia mecánica, confirmando el esperado mejor comportamiento del humo de sílice (Mitchell y Margeson, 2006). Esto se debe principalmente al tamaño de la partícula (0.1-0,5 μ m), que es muy inferior a los granos de cemento (45 μ m) y a su alta reactividad puzolánica. Cabe señalar que CPRS+CV presenta valores inferiores al hormigón patrón CPRS, debido a la lenta reactividad puzolánica de la ceniza volante (Abdelkader, Reyes y Moragues, 2010). En cuanto a EHA su resistencia inicial baja se puede atribuir que el CEM III/B 42,5 L/SR presenta una cinética de hidratación más lenta respecto a CEM I 42.5 R/SR, lo que implica un aporte de resistencia menor a edades tempranas. La zona 2 corresponde al rango de 7-180 días, en el cual se lleva a cabo el mayor incremento de resistencia en todas las muestras. Se estima que el hormigón a la edad de 6 meses presenta una hidratación del 80-85% (Verbeck, 1960). Las mezclas CPRS+CV y EHA destacan por presentar una

mayor pendiente en la curva. La curva del hormigón CPRS experimenta un incremento menor al no existir actividad puzolánica. La zona 3 muestra curvas con pequeños incrementos de resistencia mecánica para edades ya avanzadas. Los hormigones CPRS+CV y EHA presentan el mayor aumento de resistencia a la edad de 546 días.

3.1.2. Caracterización microestructural

3.1.2.1. Porosimetría por intrusión de mercurio

Los hormigones se sometieron a ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio, obteniendo valores de porosidad total y distribución de tamaño de poro. El ensayo se realizó a edades de 28, 91, 182 y 546 días para analizar los cambios en la microestructura debidos a la evolución de las reacciones de hidratación. Previamente a la realización del ensayo, las muestras fueron secadas a 40°C hasta peso constante. Los resultados a 28 días de hormigones curados en igualdad de condiciones (20 \pm 2°C y 95-98% de humedad relativa), se muestran en la Figura 2. El hormigón CPRS+HS presenta una menor porosidad total y el menor valor del tamaño de poro medio, seguido por CPRS, EHA y CPRS+CV, en ese orden. La influencia de la escoria y la ceniza volante, a esta edad, no se manifiesta debido a que las reacciones de hidratación y la reacción puzolánica que se llevan a cabo de forma más lenta. Los resultados en edades de 91 y 546 días, se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente. Se observa la evolución favorable de las reacciones de hidratación de los hormigones EHA y CPRS+CV, reduciendo considerablemente la porosidad total y el tamaño de poro.

Comparando los valores de porosidad total a 28 y 546 días, se registra una disminución en los hormigones CPRS y CPRS+HS de 18% y 14.6%, respectivamente. Para las dosificaciones CPRS+CV y EHA, la porosidad total disminuye en un 35%. La Figura 5 muestra la evolución de la porosidad a diferentes edades. En la Figura 6 se muestran los valores y los diferentes rangos de tamaño de poro. Los datos indican la disminución de porosidad principalmente en el rango de los mesoporos (10-5000nm) considerados los de mayor importancia en los aspectos de resistencia mecánica y durabilidad.

Figura 2. Logaritmo de la intrusión diferencial del hormigón a 28 días

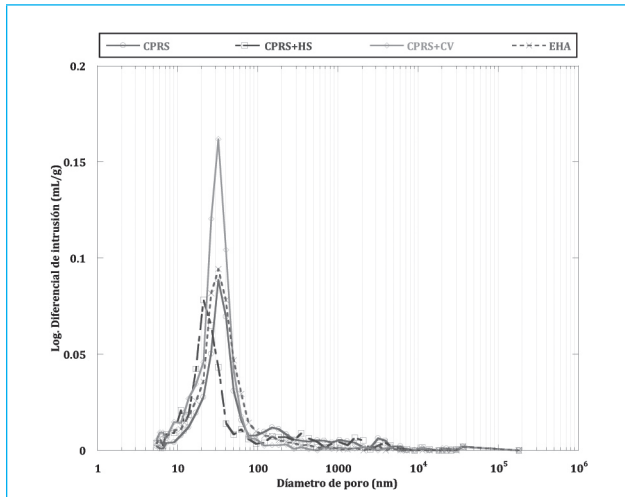


Figura 4. Logaritmo de la intrusión diferencial del hormigón a 546 días

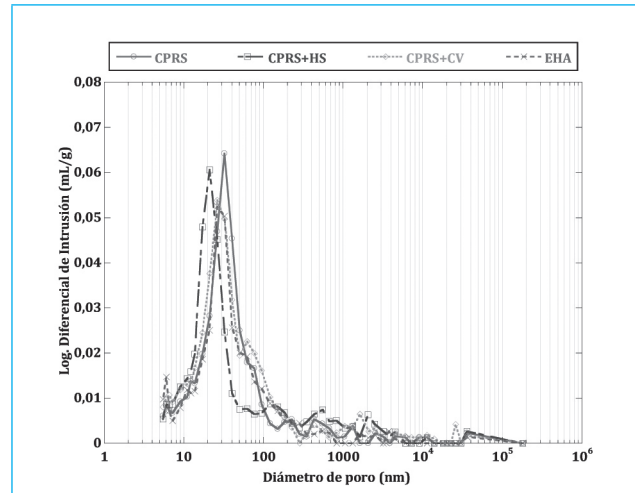


Figura 3. Logaritmo de la intrusión diferencial del hormigón a 91 días

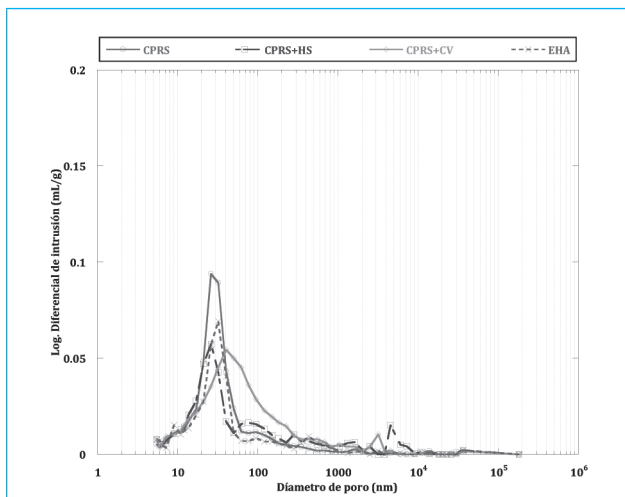


Figura 5. Evolución de la porosidad de los hormigones

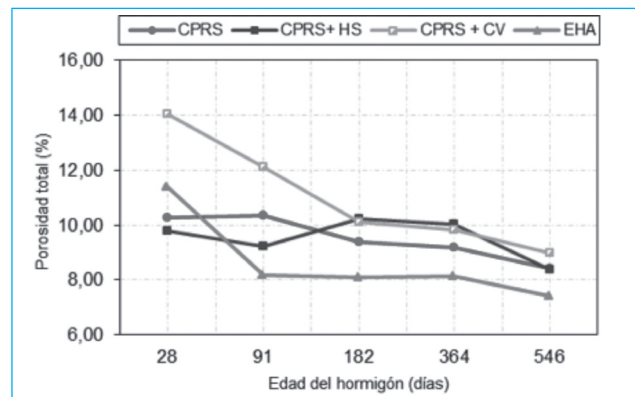
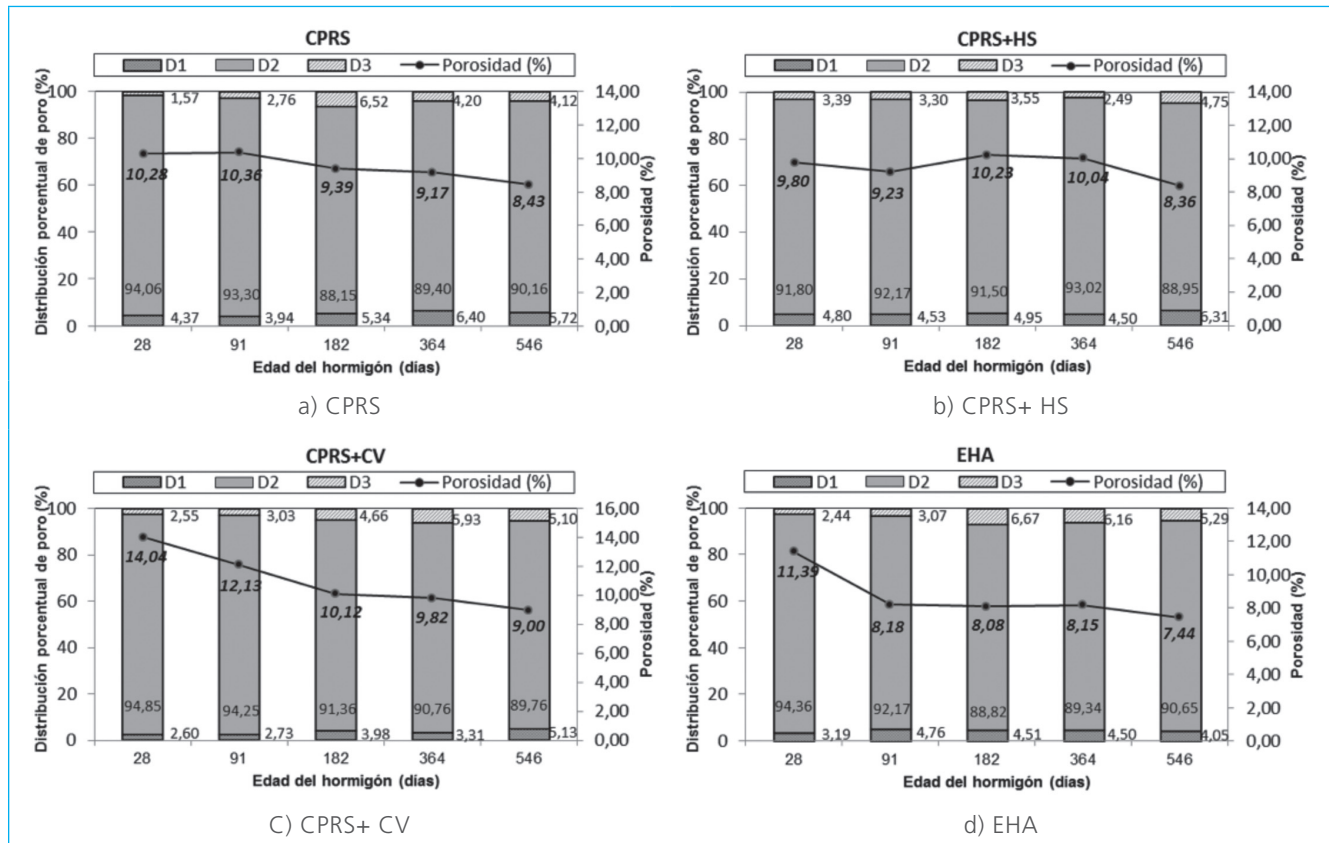


Figura 6. Evolución de la porosidad total y el tamaño de poro en los hormigones para distintas edades. $D1 > 10000\text{nm}$, $10 \leq D2 \leq 10000\text{nm}$, $D3 < 10\text{nm}$.



3.1.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD)

Los ensayos de análisis térmicos (termogravimétricos y térmico diferenciales) se representan en la Figura 7, y muestran como resultado una curva donde se pueden delimitar tres zonas. La primera está comprendida entre 100 y 300°C y se atribuye a la deshidratación del gel C-S-H (Lea, 1974). La temperatura a la que pierden agua estos componentes depende de la relación $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ disponible en la matriz de cemento hidratada. La segunda zona se encuentra entre 290 y 350°C, donde se identifica la descomposición de aluminosilicatos cálcicos hidratados, aluminato cálcico hidratado y cloroaluminato cálcico. Por último, se identifica una tercera zona en el rango de 450 a 510°C,

que se atribuye a la deshidratación del hidróxido cálcico.

Los resultados de la variación del contenido de agua del gel y portlandita se recogen en las Figuras 8 y 9, respectivamente. Se observa que el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el hormigón CPRS es mayor que en todos los demás. El resto de dosificaciones contienen escorias y adiciones minerales y muestran menor cantidad, lo que indica un consumo de portlandita debido a la reacción puzolánica de las adiciones. Los resultados indican que la presencia de la reacción puzolánica en el hormigón CPRS+HS es más intensa que en el resto de los hormigones, lo que es coherente con las conclusiones de otros investigadores (Bentz y Stutzman, 1994).

Figura 7. Análisis térmico diferencial de los hormigones estudiados a los 28 y 91 días de curado

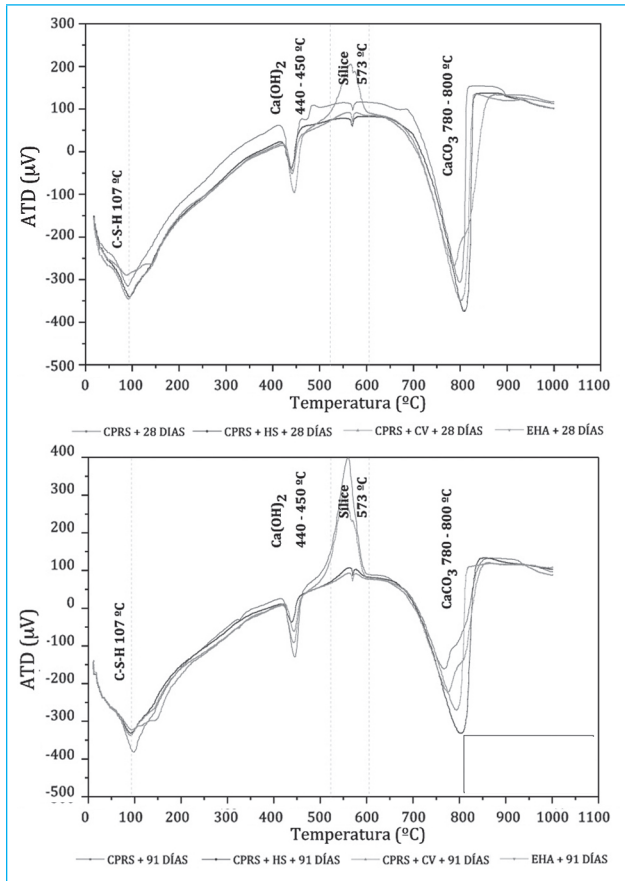


Figura 8. La variación del contenido de agua de gel en los hormigones

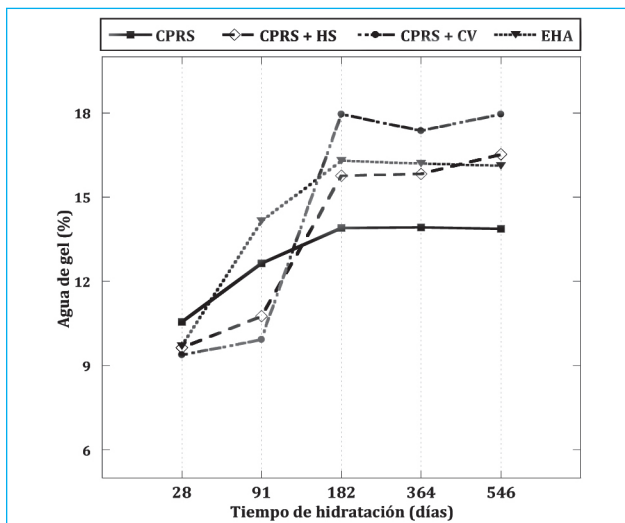
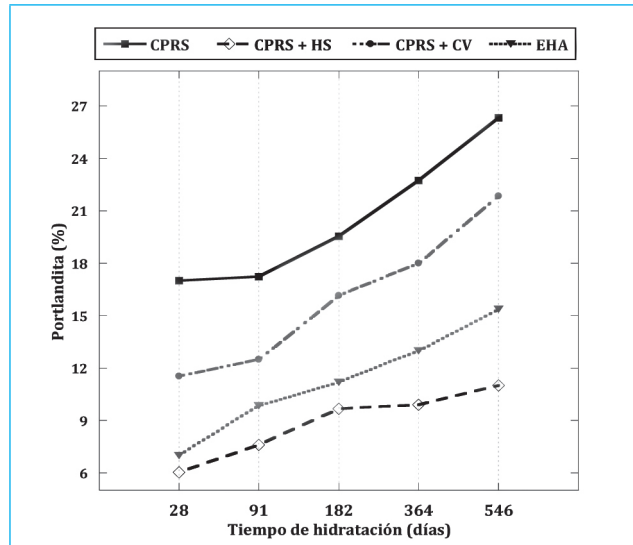


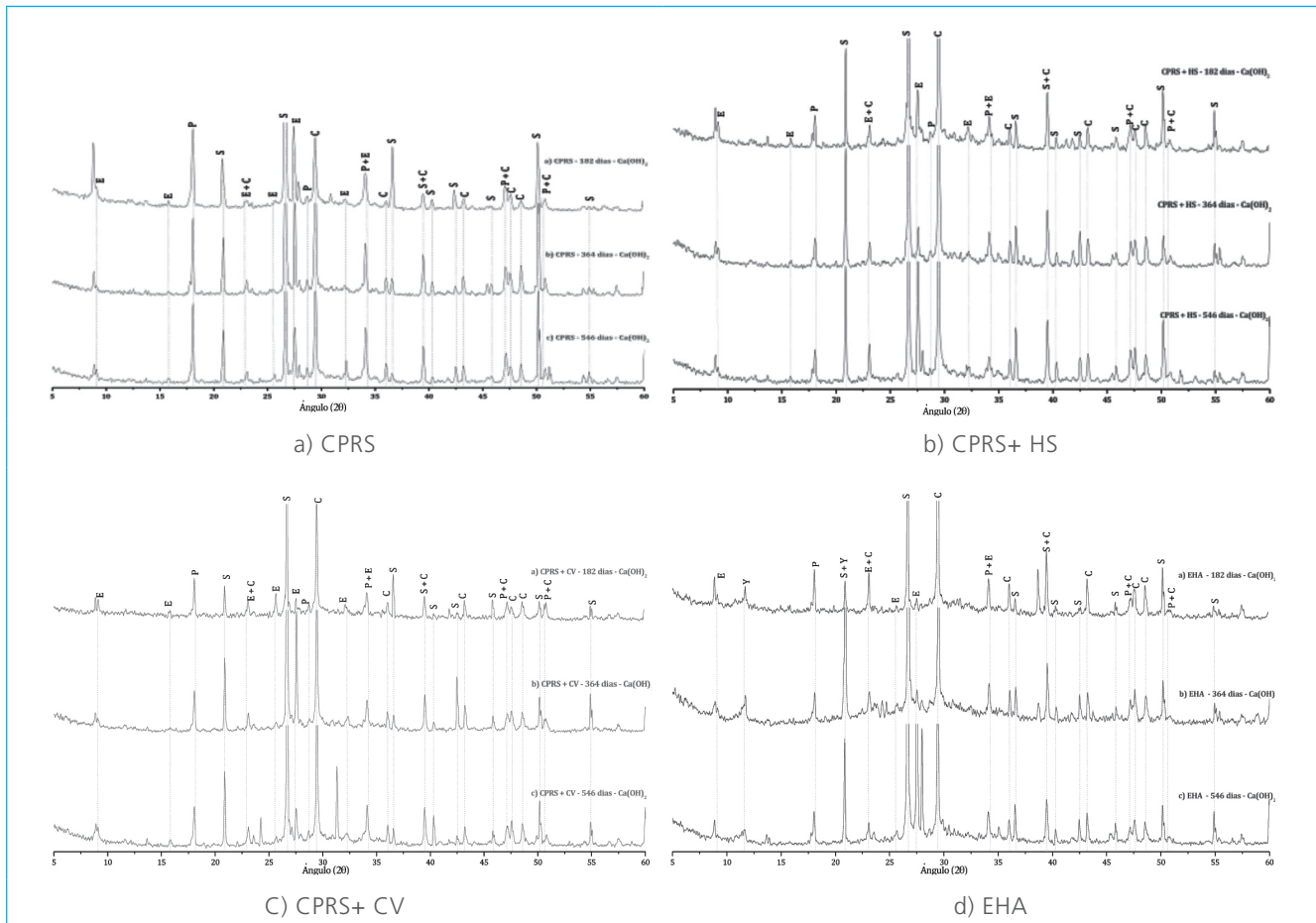
Figura 9. La variación del contenido de portlandita en los hormigones



3.1.2.3. Difracción de Rayos X

El ensayo de difracción de Rayos X se realizó a diferentes edades del hormigón. A partir de los difractogramas obtenidos se observa un incremento continuo de las fases hidratadas. La Figura 10 muestra los resultados obtenidos en las distintas mezclas para diferentes edades. Se identifican los picos de los principales productos de hidratación. La menor intensidad del pico correspondiente a la formación de portlandita en los hormigones con adiciones minerales confirma los datos obtenidos por ATD.

Figura 10. Difractograma de Rayos X de los hormigones curados en medio saturado con Ca(OH)_2 a diferentes tiempos de exposición: 182,364 y 546 días: E Ettringita; P Portlandita; C Calcita; S Sílice; Y Yeso



3.2. Exposición de los hormigones a sulfato sódico (Na_2SO_4)

Las muestras de hormigón fueron sumergidas en soluciones de sulfato sódico (Na_2SO_4) preparadas en el laboratorio. La concentración de la disolución fue de 1 molar, superior a la de los medios naturales con el fin de acelerar el proceso de degradación. Durante el periodo de exposición se controló la concentración de la disolución para mantenerla constante a lo largo del ensayo. Para este ensayo se utilizaron probetas de $\varnothing=100$ mm y 200 mm de altura, a las que se realizó el corte de una loncha de 10 mm de la parte superior de las probetas. La superficie cortada fue la expuesta al medio agresivo. El resto de superficies se recubrieron con resina hasta alcanzar 1 mm de espesor para garantizar la penetración unidireccional del agresivo. La Figura 11 muestra una probeta antes de ser sumergida en el medio agresivo.

Figura 11 Probeta acondicionada previo a su inmersión en medio agresiva.



La penetración del ion sulfato de la disolución Na_2SO_4 en los hormigones estudiados, se agrupa en dos comportamientos diferenciados como se muestra en las Figuras 12 y 13. Los hormigones con adiciones minerales incorporadas presentaron mayor resistencia a la difusión del ion sulfato, confirmando las recomendaciones del empleo de estas en ambientes con presencia de sulfatos (Lee y Swamy, 2005)(Sezer, Ramyar, Karasu y Sezer, 2008) (Shannag y Hussein, 2003). El hormigón CPRS presenta perfiles sensiblemente mayores a diferentes edades atribuidos a su mayor permeabilidad y a su baja capacidad de combinación debido a su composición sulforresistente.

La resistencia a compresión de las diferentes mezclas, después de haber sido sometidas a la disolución de sulfato sódico, se presenta en la Figura 14, donde se puede observar un aumento para las diferentes edades en todas las muestras. Cabe destacar que los hormigones EHA y CPRS+CV experimentaron un aumento sensiblemente mayor debido a la función de activador puzolánica por parte del Na_2SO_4 , ya descrita previamente en la literatura por otros autores (Owens, *et al.*, 2010) (Richardson, 2006).

Figura 12. Perfil de penetración de sulfatos a 182 días del medio Na_2SO_4

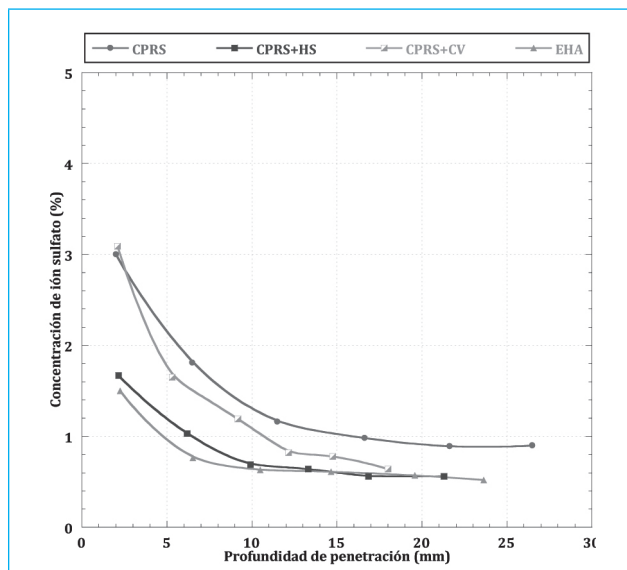


Figura 13. Perfil de penetración de sulfatos 546 días del medio Na_2SO_4

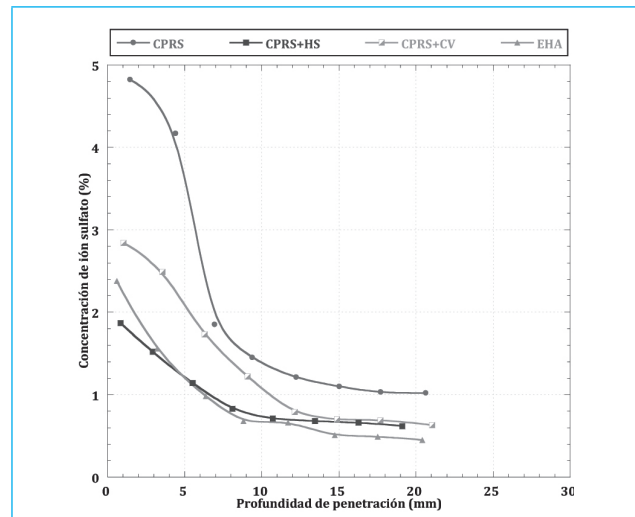
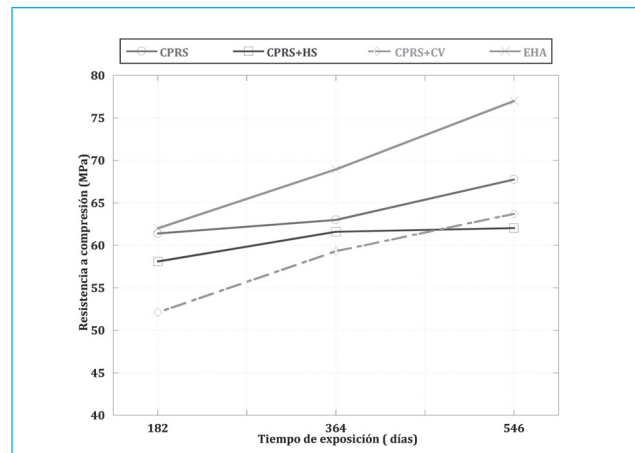
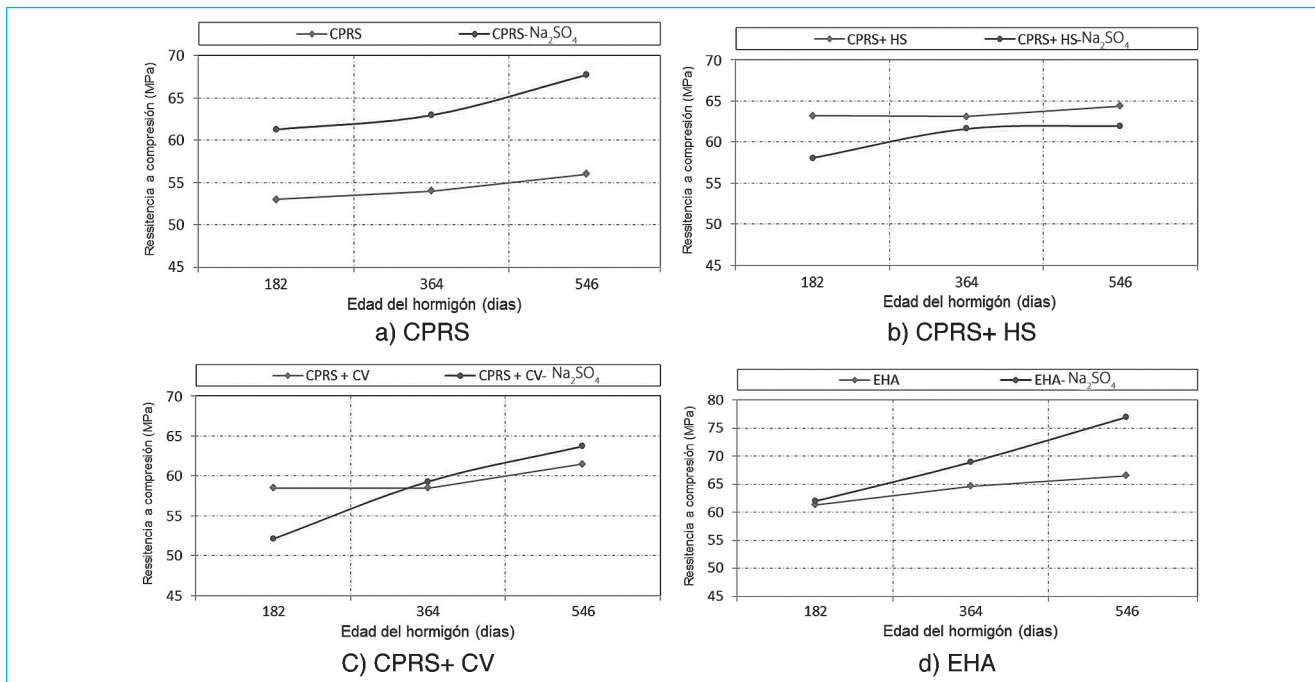


Figura 14. Evolución de la resistencia a compresión en medio Na_2SO_4



La Figura 15 compara los resultados del ensayo de resistencia a compresión de los hormigones curados en el medio de referencia $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ y los expuestos a Na_2SO_4 . Se observan valores mayores en los hormigones expuestos a Na_2SO_4 , con excepción de CPRS+HS que muestra valores inferiores para todas las edades. La mezcla CPRS muestra un aumento de resistencia en torno al 15% para las distintas edades. Mientras que la dosificación CPRS+CV presenta resultados sensiblemente mayores en las últimas edades. La mezcla EHA presenta la mejor evolución de resistencia en las muestras expuestas a Na_2SO_4 , incrementando su valor en un 25%.

Figura 15. Comparativa de la resistencia a compresión de los hormigones de referencia y los expuestos a Na_2SO_4



La Figura 16 muestra la evolución de la porosidad. Las mezclas CPRS+CV y EHA, muestran un mayor refinamiento de la estructura porosa debido a su actividad puzolánica, e hidráulica en el segundo de los casos, así como la contribución del Na_2SO_4 como activador del sistema, lo cual coincide con la tendencia de valores mostrada en la resistencia a compresión. Por el contrario las mezclas CPRS y CPRS+HS no muestran mejoras notables. Esto es debido a la ausencia de actividad puzolánica en el caso del hormigón CPRS y a la temprana reacción puzolánica del humo de sílice.

La Figura 17 compara los valores de porosidad de los hormigones curados en el medio de referencia [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] y los expuestos a Na_2SO_4 . Las mezclas CPRS y CPRS+HS presentan un comportamiento similar. Se observa un ligero aumento en la porosidad de las muestras expuestas a Na_2SO_4 , a diferencia del refinamiento de la red porosa experimentando en las muestras de referencia. Las mezclas CPRS+CV y EHA presentan un descenso apreciable en las porosidades de las muestras sumergidas en Na_2SO_4 , superior al obtenido en las muestras de referencia.

La Figura 18 presenta los porcentajes de los rangos de diámetro de poro de acuerdo con Mindess (Mindess, Young y Darwin, 2002) y la porosidad total de las mezclas a distintas edades para las muestras expuestas a

Na_2SO_4 . Se observa claramente que el rango de poro predominante es D2 (poros capilares medianos y grandes) con valores de alrededor del 90% de la porosidad total de las muestras. Las mezclas CPRS+CV y EHA experimentan el mayor refinamiento de la red porosa. Las mezclas CPRS y CPRS+HS no presentan cambios significativos en el rango D2, en cambio es apreciable una sensible reducción en los valores de D3 (capilares pequeños).

Figura 16. Evolución de la porosidad de los hormigones. Medio de exposición Na_2SO_4

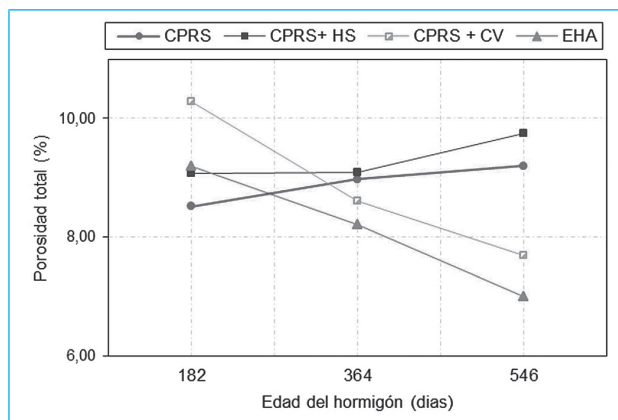


Figura 17. Comparativa de la porosidad de los hormigones de referencia y los expuestos a Na_2SO_4

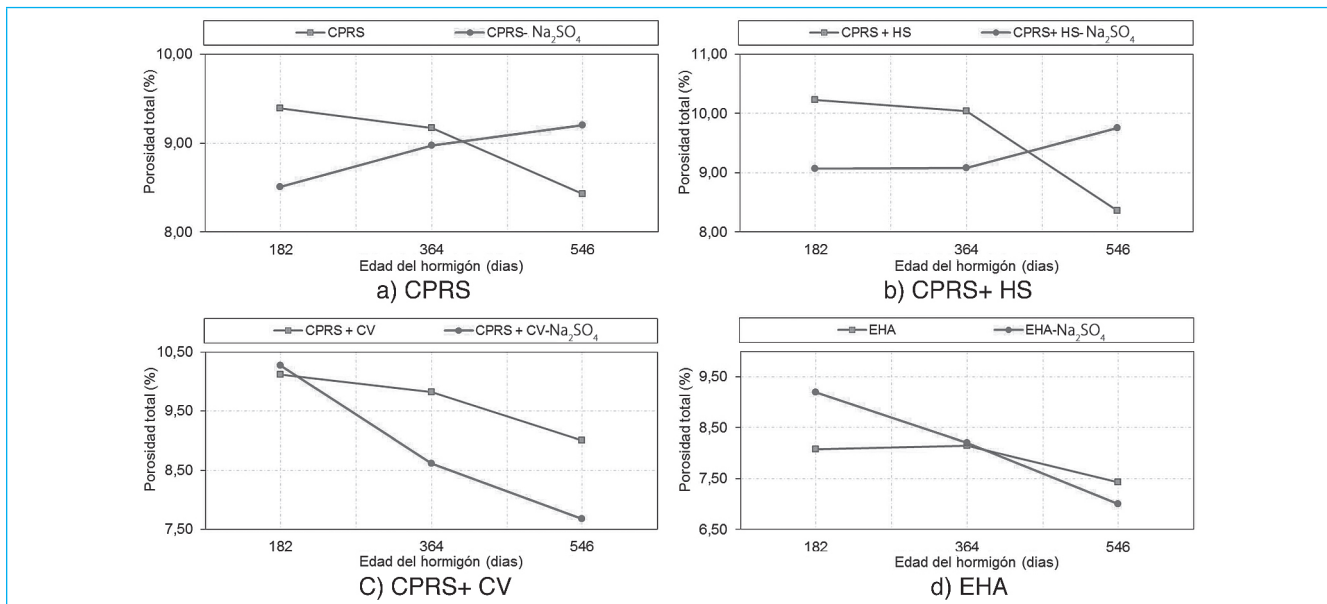


Figura 18. Evolución de la porosidad total y el tamaño de poro en los hormigones para distintas edades. $D1 > 10000\text{nm}$, $10 \leq D2 \leq 10000\text{nm}$, $D3 < 10\text{nm}$. Medio de exposición Na_2SO_4

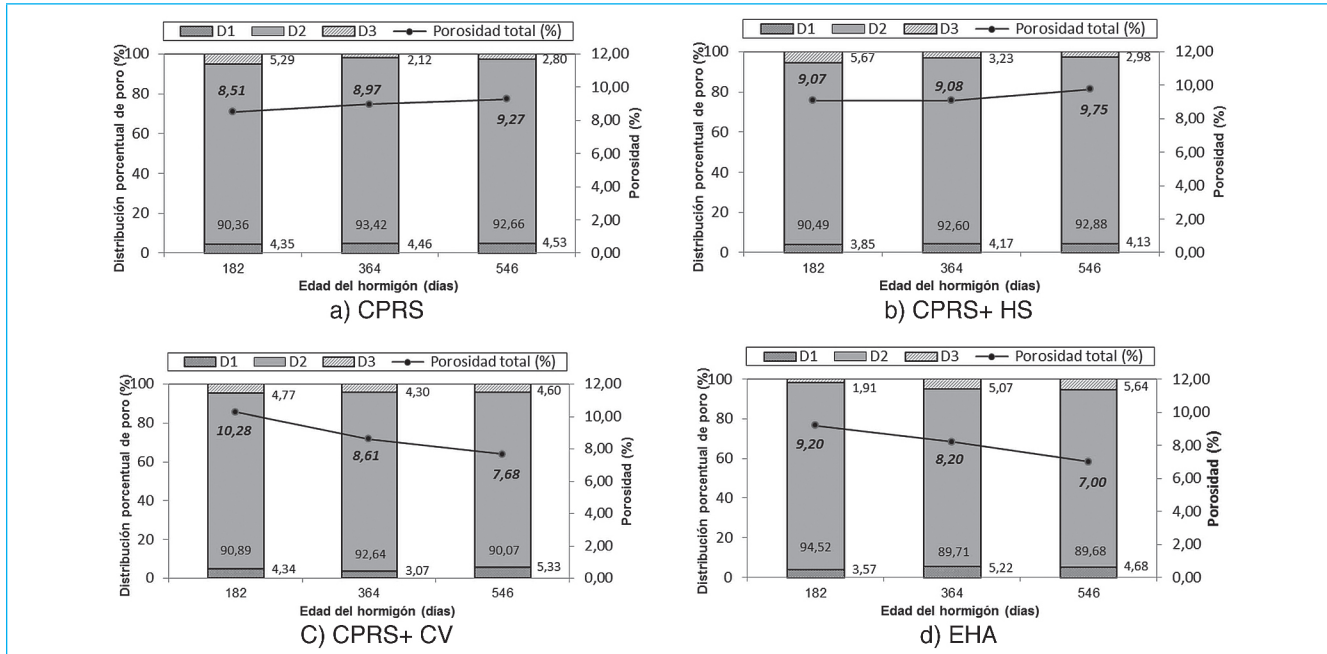
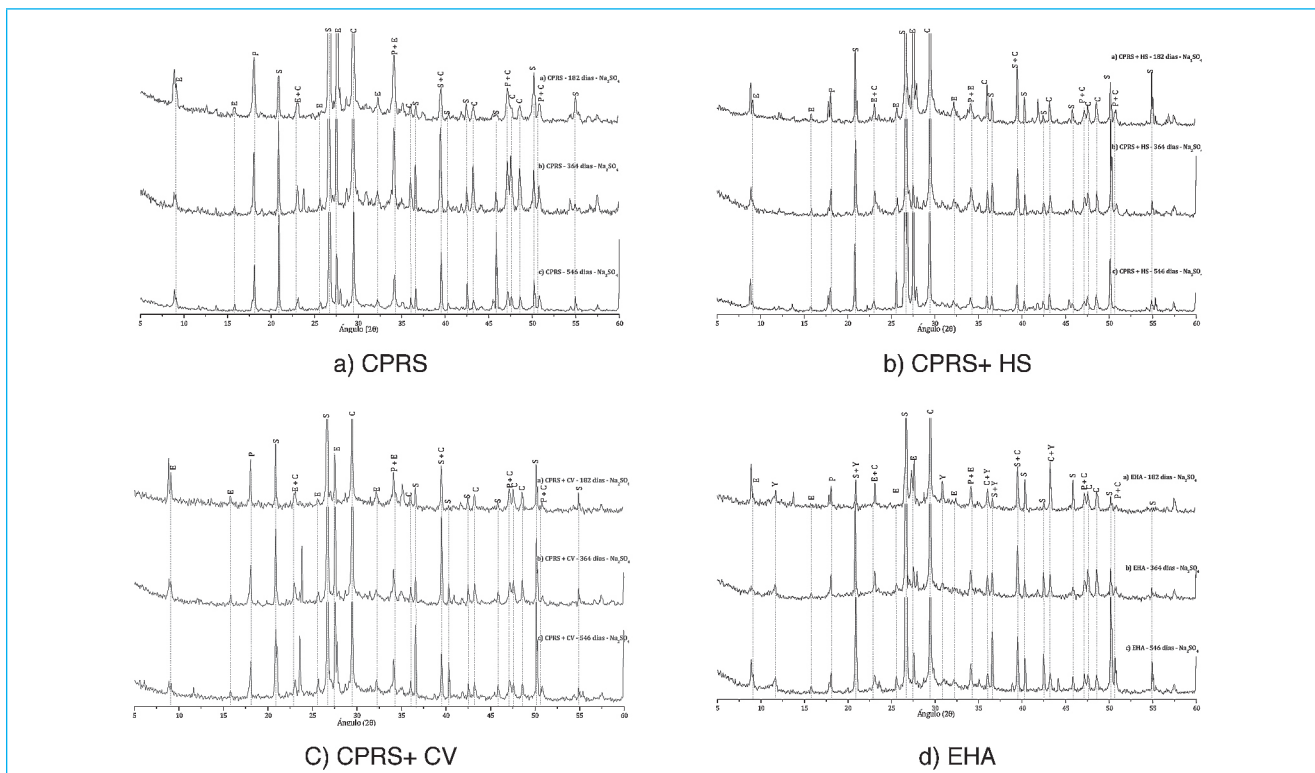


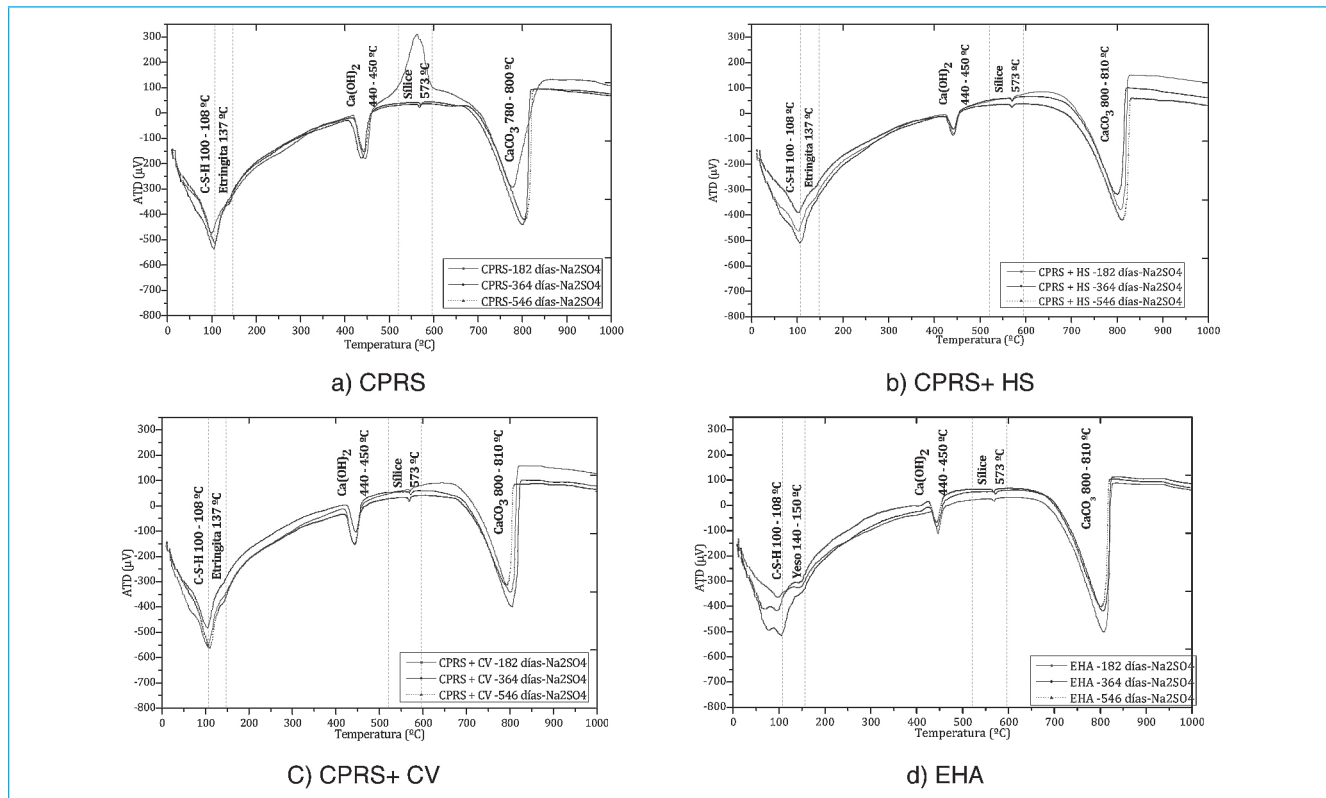
Figura 19. Difractogramas de Rayos X de los distintos hormigones en el medio de Na_2SO_4 a diferentes tiempos de exposición: a) 182 días b) 364 días c) 546 días: E Etringita; P Portlandita; C Calcita; S Sílice



La Figura 19 muestra los difractogramas de los hormigones estudiados sumergidos en Na_2SO_4 . A edades mayores de las mezclas, se aprecia un descenso en los picos correspondiente a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, debido a su combinación con los sulfatos para formar yeso y posteriormente dar lugar a etringita. Esto se puede comprobar con la presencia de etringita en las distintas edades. La mezcla EHA exhibe valores ligeramente menores de etringita, debido a la menor cantidad de aluminatos disponibles para reaccionar. Debido a ello manifiesta la presencia de sulfato cálcico (yeso), atribuido al alto contenido de escoria del cemento. El resto de mezclas no muestran la presencia de yeso, ya que este se ha combinado con el C_3A dando lugar a etringita.

La Figura 20 muestra los resultados del análisis térmico diferencial de las muestras. Analizando las curvas obtenidas se establecen resultados que coinciden con los valores obtenidos en el ensayo de Difracción por Rayos X, se reafirma la evolución del contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en las muestras, así como la formación de etringita a consecuencia del ingreso de sulfatos. Se confirma en la mezcla EHA la presencia de sulfato cálcico (yeso) y un menor contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Además de la presencia de silico aluminatos cálcico hidratados, geles obtenidos durante la hidratación del **CEM III/B 42,5 L/SR**, y que se observan en el desdoblamiento de la contribución endotérmica correspondiente a los geles C-S-H.

Figura 20. Análisis térmico diferencial para los hormigones sumergidos en Na_2SO_4 a diferentes tiempos de exposición: a) 182 días b) 364 días c) 546 días



4. Conclusiones

El empleo de cemento sulforresistente y adiciones mejora las características mecánicas y durables de los hormigones frente a sulfatos. Las adiciones de humo de sílice presentan una intensa actividad puzolánica a edades tempranas y una estructura porosa más compacta que no experimenta grandes modificaciones con el tiempo. Un comportamiento distinto tienen la ceniza volante y la escoria de alto horno, ya que muestran una evolución positiva de sus propiedades mecánicas y microestructurales a edades más largas tal como refiere la bibliografía. Los resultados de resistencia a compresión y de porosidad total en los hormigones de referencia, mantienen una relación inversa durante su evolución para todos los hormigones.

Durante la exposición de las muestras a los medios agresivos de Na_2SO_4 , los hormigones con adiciones presentaron mayor resistencia a la difusión del ion sulfato debido a la densificación de los materiales. En cuanto al aspecto mecánico, los hormigones sumergidos en Na_2SO_4 presentaron mejor resistencia

mecánica respecto a los de referencia. Esto es debido a la función de activador puzolánico del Na_2SO_4 en las mezclas con adiciones. La mejora mecánica de la mezcla CPRS en presencia de Na_2SO_4 se puede atribuir a una perturbación en la reacción en equilibrio de la solución de poro, producida por el ion agresivo, lo que propiciaría la generación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y geles C-S-H.

Las estructuras porosas de los hormigones expuestos a los medios agresivos presentaron tendencias distintas. Las mezclas CPRS+CV y EHA expuestas a Na_2SO_4 , experimentaron un mayor refinamiento de la red porosa debido a la mayor cantidad de adiciones dispuestas en su elaboración. En cambio las mezclas CPRS y CPRS+HS no mostraron variaciones notables. En relación a la composición microestructural de los hormigones expuestos a los medios agresivos. Las muestras EHA mostraron la presencia de geles con una estructura química distinta al gel C-S-H. Esto se comprobó en el análisis térmico diferencial donde se aprecia un desdoblamiento de la contribución endotérmica provocado por la presencia de estos nuevos

geles. Por otra parte, en las mezclas expuestas a Na_2SO_4 se identificó la presencia de etringita en todas las muestras. Cabe destacar que el empleo de CEM III/B 42,5 L/SR propició una menor cantidad de etringita y la presencia de yeso.

Con base en los resultados obtenidos durante el periodo de tiempo estudiado. Se puede afirmar que la presencia de Na_2SO_4 en hormigones elaborados con cementos sulforresistentes y adiciones, mejoran las características mecánicas y microestructurales de la matriz cementicia.

Bibliografía

- Abdelkader, M.; Reyes, E. y Moragues, A. (2010). Evolution of microstructure and mechanical behavior of concretes utilized in marine environments. *Material and Design*, 31 (7) 3412-18.
- Al-moudi, O.; Maslehuddin, M. y Saadi, M. (1995). Effect of Magnesium Sulfate and Sodium Sulfate on the Durability Performance of Plain and Blended Cements. *ACI Materials Journal*, 92 (1) 15-24.
- Bentz, D. y Stutzman, P. (1994). Evolution Of Porosity and Calcium Hydroxide in Laboratory Concretes Containing Silica Fume. *Cem and Concr Res*, 24 (6) 1044-1050.
- Cánovas, M.F. (2011). Hormigón (9 ed.). Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Madrid, España.
- Eglinton, M. (1998). *Lea's Resistance of concrete to destructive agencies* (4 ed.). London: P.C. Hewlett.
- EHE. (2008). Instrucción de Hormigón estructural. Madrid, España: Ministerio de Fomento.
- Harrison, W. H. y Teychenné, D. C. (1981). *Sulphate resistance of buried concrete; second interim report on long-term investigation at Northwick Park* (No. Monograph). Middlesex, England.
- Khan, M. I. (2010). Nanostructure and microstructure of cement concrete incorporating multicementitious composites. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2141(1) 21-27
- Lea, F. M. (1998) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th edn. London: Edward Arnold Ed. Hewlett PC.
- Lee, S. y Swamy, R. (2005). Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss. *Cem and Concr Compos*, 27 (1) 65-75.
- Ma, W.; Liu, C.; Brown, P. y Komarneni, S. (1995). Pore structures of fly ashes activated by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Cem. and Concr. Res*, 25 (2) 417-425.
- Mahmoud, S. A. (2010) Influencia de la composición de distintos hormigones en los mecanismos de transporte de iones agresivos procedentes de medios marinos. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
- Mather, B. (1997). Discussion of "The Process of Sulfate Attack on Cement Mortars" by Shen Yang, Xu Zhongzi, and Tang Mingshu. *Advanced Cement Based Materials*, 5(3) 109-110.
- Metha, P. (1992). Sulfate attack on concrete: A critical review. *Materials Science of Concrete*, III, 105-130.
- Mindess, S.; Young, J. y Darwin, D. (2002). *Concrete* (2da ed.). Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall.
- Mitchell, L. y Margeson, J. (2006). The Effects of Solvents on C-S-H as Determined by Thermal Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86 (3) 591-594.
- Neville, A. (2004). The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, 34 (8) 1275-1296.
- Owens, K. J.; Bai, Y.; Cleland, D.; Basheer, P.A.M.; Kwasny, J.; Sonebi, M. y Gupta, A. (2010, June). Activation of High Volume Fly Ash Pastes using Chemical Activators. In *Proceedings of 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Ancona, (Italy).
- Rasheeduzzafar, O.; Al-Amoudi, S., Abduljauwad, M. y Malehuddin (1994). Magnesium-Sodium Sulfate Attack in Plain and Blended Cements. *ASCE Journal Material Civil Engineering*, 6 (2) 201-222.
- Regourd, M. (1980, September). Structure and behavior of slag Portland cement hydrates. In *Proceedings of the 7th international congress on the chemistry of cement (7th ICC)*, Vol. 1, pp. 10-26. Paris.
- Richardson, D. N. (2006). Strength and Durability Characteristics of a 70% Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBFS) Concrete Mix. Missouri: Missouri Department of Transportation.

- Sezer, G.; Ramyar, K.; Karasu, B. y Sezer, A. (2008). Image analysis of sulfate attack on hardened cement past. *Material and Design*, 29 (1) 224-31.
- Shah, V. y Hookham, C. (1998). Long-term aging of light water reactor concrete containments. *Nuclear Engineering and Design*, 185 (1) 51-81.
- Shannag, M. y Hussein, A. (2003). Sulfate resistance of high-performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, 25, 363-9.
- Shi (1996). Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes. *Cem. and Concr. Res*, 26 (9) 1351-1359.
- Tian, B. y Cohen, M. (2000). Expansion of Alite Paste Caused by Gypsum Formation during Sulfate Attack. *J. Mater. Civ. Eng*, 12 (1) 24-25.
- UNE-EN 12390-2:2001. (2001). Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia. Madrid.
- UNE-EN 196-2:2006. (2006). Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos. Madrid.
- UNE-EN 197-1:2000. (2000). Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. Madrid.
- Verbeck, G. (1960). Energetics of the hydration of Portland cement, *Proceeding of the Fourth International Symposium on Chemistry of Hydration of Portland Cement in Washington*. US Department of Commerce. Washington, D.C.
- Wu, Z. y Naik, T. (2003). Chemically Activated Blended Cements. *ACI Materials Journal*, 100 (5) 434-440.