

ETTRINGITA, CRISTALIZADA EN HORMIGONES DE CEMENTO PORTLAND

MAIZA, Pedro J.^{1,2}; Silvina A. MARFIL^{1,3} y Oscar R. BATIC^{3,4}

RESUMEN

El estudio de productos cristalizados como consecuencia de reacciones deletéreas, desarrolladas en hormigones de cemento portland, permitió identificar, principalmente, dos especies cristalinas: una perteneciente al grupo de las ceolitas y ettringita. La pequeña cantidad de material generado, el pobre desarrollo de las estructuras cristalinas y la dificultad de separar las diferentes especies, principalmente de los componentes de los agregados y del cemento, con cierto grado de pureza, hacen difícil su identificación.

La ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), es un mineral muy escaso en la naturaleza. Sin embargo, hay numerosas citas de su presencia en hormigones deteriorados principalmente como consecuencia de reacciones con sulfatos.

La cristalización de ettringita está estrechamente relacionada con la presencia de yeso y la evolución del aluminato tricálcico durante el proceso del fraguado. También participa activa mente la presencia de los sulfuros de los agregados. En cambio la ceolita cristaliza a partir de la sílice liberada por especies deletéreas del agregado y los elementos alcalinos provenientes principalmente del cemento.

En trabajos previos se estudiaron las ceolitas desarrolladas como consecuencia de la reacción álcali-sílice concluyendo que se tratan de especies del grupo de la clinoptilolita - heulandita. En el presente trabajo se comunican los resultados obtenidos en el estudio comparativo de ettringita sintética con la cristalizada en el hormigón.

PALABRAS CLAVE: Ettringita - Mineralogía - Hormigón.

ABSTRACT

Zeolite and ettringite are the principal products developed in the deteriorated portland cement concrete.

Ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), is an unusual natural mineral. However, there are several mentions in literature about the effects of ettringite crystallization over the alteration of concretes

The formation and developed of ettringite crystals take place during the hydration and hardening processes of cement. On the other hand, zeolites crystallize because of the reaction of the silica from certain aggregates with the alkalis of the cement. In previous papers, the authors have studied zeolites (clinoptilolite group), developed because of the alkali silica reaction. In this paper we compare synthetic ettringite with that formed in concrete.

1. Universidad Nacional del Sur. San Juan 670. 8000. Bahía Blanca.

2. Investigador CONICET

3. Investigador CIC.

4. LEMIT-CIC. Calle 52 entre 121 y 122. 1900. La Plata.

INTRODUCCION

La ettringita es un mineral muy escaso en la naturaleza, hallado por primera vez en Ettringen (Alemania), en cavidades de una caliza metamorfozada. Posteriormente fue descrito asociado con afwillita, portlandita e hydrocalumita, en una zona de contacto entre caliza y dolerita en Irlanda y como alteración de alúminosilicatos de calcio (Dana et al. 1951). En Arizona, en la mina Franklin (New Jersey), aparece asociada en venas de granate (andradita) y cobre masivo (Hurlbut et al. 1960).

Ha sido mencionada por numerosos investigadores como causa de deterioro de hormigones o como producto de reacción deletérea, especialmente en hormigones en contacto con suelos o aguas que contienen sulfato (Macelod et al. 1990). Estos autores estudiaron un pavimento de hormigón deteriorado en Escocia, adjudicando la degradación a la presencia de ettringita, desarrollada en cavidades en la pasta de cemento. El agregado utilizado está constituido por dolerita que contiene sulfuros (pirita y pirrotina), de cuya alteración (oxidación) se origina el ion sulfato necesario para la agresión al hormigón, formando ettringita.

Se le han otorgado variadas morfologías y composiciones. Debido a su escasez, compuestos asociados, metaestabilidad, impurezas, etc. es difícil confirmar plenamente su presencia en los productos de reacción. También debe mencionarse que la composición química es compleja y por ser un término de una serie isomorfa, su determinación es difícil. Se acepta que su fórmula es $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}]$, tiene estructura hexagonal, con $a_0 = 11.224 \text{ \AA}$ y $c_0 = 21.408 \text{ \AA}$. (ICDD 41-1451) (ICDD 1993). La ettringita forma una serie isomorfa con la thaumasita $(\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ICDD 25-128). Durante la reacción del aluminato tricálcico o aluminato tricálcico hexahidratado con yeso y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la primera fase que se forma es ettringita (Punzer et al. 1974).

Con el propósito de obtener ettringita, para compararla con las especies observadas en los hormigones deteriorados por la RAS, se procedió a sintetizarla para analizar las condiciones físico-químicas de cristalización, reactantes iniciales, condiciones que condujeron a la formación de especies no deseadas, principalmente yeso. El ensayo permitió obtener una masa de ettringita cristalina sobre la que se determinaron las propiedades ópticas, hábito cristalino y se obtuvo un espectro de rayos X característico. Se obtuvieron imágenes muy claras por SEM, donde la morfología revela la forma hexagonal típica de este mineral.

METODOS

Con el objeto de cristalizar ettringita sintética, se efectuaron distintos ensayos utilizando drogas de calidad analítica, recipientes de polipropileno, a temperatura ambiente, 40 y 60° C, en un tiempo que varió desde pocos días hasta un máximo de 3 meses.

El material obtenido fue estudiado por microscopía, DRX y SEM utilizándose un difractor metro Rigaku D max III C, computarizado con radiación de Cu y filtro de Ni a 35 Kv y 15 mA, y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 35 CF.

RESULTADOS

Luego de varios ensayos donde se cambiaron las condiciones fisicoquímicas de cristalización, materiales, drogas iniciales y el tiempo de experimentación, se logró la formación de ettringita a partir de clinker (con aproximadamente 8 % de aluminato tricálcico), yeso y agua a temperatura ambiente, luego de tres meses. A esta se asocian calcita, portlandita y yeso relíctico.

Mineralogía

La ettringita, se presenta en cristales prismáticos pequeños, (menores de 100 micrones), de hábito hexagonal, elongados, sin caras terminales, habitualmente rectos, aunque no son raros los prismas deformados. Es un mineral muy blando (de dureza igual o menor que el yeso), incoloro y transparente. Se torna blanco y opaco por deshidratación parcial.

Al microscopio, la ettringita se observa con muy bajo relieve, índice de refracción, $O = 1,464$ y $E = 1,458$ (Dana et al. 1951). Posee extinción recta, muy baja birrefringencia, aproximadamente 0,006 y color de interferencia gris de primer orden. Es uniaxial negativo.

Para el estudio por microscopía, la preparación de la sección delgada es muy dificultosa, debido a que este mineral se caracteriza por ser metaestable siendo su estructura afectada aún a temperaturas muy cercanas a la normal, por lo que no soporta el proceso de preparación de la muestra. Las observaciones, en su mayoría fueron realizadas a grano suelto. Para la determinación de los índices de refracción se utilizaron líquidos específicos.

En estudios realizados sobre hormigones endurecidos alterados pudo ser observada bajo lupa binocular, hallándose alojada principalmente en el interior de cavidades formadas por aire atrapado. Las características mineralógicas, coinciden con las del mineral sintetizado en laboratorio.

Difractometría de rayos X

Este método se utilizó en el control y evaluación de los procesos de síntesis y en la identificación de la estructura de los materiales obtenidos de hormigones deteriorados.

En la tabla N° 1 puede apreciarse claramente la aparición de ettringita, coincidente con los valores expresados en la ficha ICDD 41-1451, junto con calcita, portlandita y yeso relíctico. Esta asociación se desarrolló tanto a partir de clinker + yeso como de cemento hidratado + 10 % de yeso.

Los difractogramas obtenidos muestran una importante reflexión en 9.70 Å, que permite identificar ettringita, diferenciándola del producto de la RAS estudiado en trabajos previos (Maiza et al. 1992, Marfil et al. 1993) y determinado como clinoptilolita con su principal reflexión en 8.98 Å.

En la figura N° 1 se muestra el difractograma que permite determinar a la ettringita junto con yeso, calcita y portlandita, formada a partir de la hidratación del clinker con yeso.

TABLA N° 1: DRX de clínker y cemento portland con adición de yeso

| Cemento portland Normal | | Clínker + yeso + agua | | Cemento + 10 % de yeso hidratado | |
|-------------------------|------|-----------------------|------|----------------------------------|------|
| d Å | I/Io | d Å | I/Io | d Å | I/Io |
| - | - | 9.700-E | 12 | 9.700-E | 24 |
| - | - | 7.590-Y | 100 | 7.636-Y | 43 |
| - | - | 5.608-E | 9 | 5.608-E | 20 |
| - | - | 4.908-E-P | 21 | 4.924-L | 29 |
| - | - | 4.279-Y | 16 | 4.288-Y | 33 |
| 3.867-g | 16 | 3.882-E | 8 | 3.872-E | 23 |
| - | - | 3.852-c | 8 | - | - |
| - | - | 3.795-Y | 27 | - | - |
| 3.030-g | 64 | 3.470-E | 7 | 3.502-E | 22 |
| - | - | 3.065-Y | 30 | 3.060-Y | 36 |
| 2.775-g | 99 | 3.039-c | 19 | 3.042-g | 66 |
| 2.742-g | 63 | - | - | 2.881-Y | 27 |
| 2.721-L | 38 | 2.776-E-g | 11 | 2.777-E-g | 100 |
| 2.696-L | 45 | - | - | 2.742-L-g | 70 |
| - | - | - | - | 2.720-E-L | 39 |
| 2.318-L | 25 | - | - | 2.710-E | 37 |
| 2.183-L | 50 | 2.610-E-P | 9 | 2.608-L-E | 68 |
| 2.166-L | 22 | - | - | 2.317-L | 26 |
| 1.977-L | 18 | - | - | 2.184-E | 47 |
| 1.931-g | 19 | - | - | - | - |
| 1.765-L | 44 | - | - | - | - |
| 1.625-L | 31 | 1.926-P | 11 | 1.931-g | 26 |
| - | - | - | - | 1.766-Y | 33 |
| - | - | - | - | 1.625-g | 24 |

Referencias Tabla N° 1:

C = calcita; E = Ettringita; Y = Yeso; L = Larnita; G = SiO4Ca2-gama; P = Portlandita

Microscopía electrónica de barrido

El mineral cristalizado fue observado con el SEM. La fotomicrografía N° 1 muestra cristales asciculares de ettringita (e) junto con yeso (y). En la fotomicrografía N° 2 se observan nidos característicos de ettringita. La morfología observada coincide con la mencionada en la bibliografía (Larive et al. 1992).

CONCLUSIONES

Este estudio permitió obtener ettringita en laboratorio a fin de compararla con la encontrada en hormigones dañados por agresiones de iones sulfato o la reacción álcali-agregado.

Los resultados fueron positivos concluyéndose que:

1. La ettringita fue obtenida en laboratorio a partir de la hidratación del clinker de cemento portland normal + yeso a temperatura ambiente.
2. La difracción de rayos X permite identificarla claramente. Las reflexiones principales aparecen en 9.70 Å y 5.60 Å.
3. La morfología observada en el SEM corresponde a fibras muy finas, de aproximadamente 3 micrones, hexagonales, típica para este mineral.
4. Las características del material obtenido en los ensayos de síntesis es similar al observado por numerosos autores en pastas de cemento.
5. La ettringita es fácilmente diferenciable entre los productos de la RAS, tanto por DRX como por SEM.
6. Su desarrollo en hormigones es frecuente y está relacionada con el exceso de sulfatos en el cemento, en el medio que rodea al hormigón y/o sulfuros en los agregados. Su relación con la reacción álcali-sílice es indirecta, ya que la sílice liberada del agregado y los álcalis del cemento conducirán a la formación de aluminosilicatos: ceolitas.
7. Las experiencias de síntesis permiten concluir que la ettringita se formará si las condiciones del medio lo permiten: AC_3 o fases similares, exceso de yeso, pH alto, temperatura y tiempo, necesarios para el desarrollo de esta reacción.

REFERENCIAS

Dana J. D. and E. S. Dana (1951). *The system of mineralogy*. Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York. 2, 589-590.

Hurlbut C. S. and J. L. Baum (1960). *Ettringite from Franklin, New Jersey*. *The American Mineralogist*. 45, Nros. 11 and 12. 1137-1143.

ICDD (1993). *Mineral powder Diffraction file. Databook. Sets 1-42*. International Centre for Diffraction Data.

Larive C. and N. Louarn (1992). *Diagnosis of alkali-aggregate reaction and sulphate reaction in French structures*. *The 9th International Conference on alkali-aggregate reaction in concrete*. London. II, 587-598.

Macleod G.; A. J. Hall and A. E. Fallick (1990). *An applied mineralogical investigation of concrete degradation in a major concrete road bridge*. *Min. Magazine*. 54. 637-644.

Maiza P. J.; S. A. Maril and O. R. Batic. (1992). *Identification of zeolites in concretes afflicted by ASR. Effect of different aggregates*. *The Ninth International Conference on Alkali-Aggregate reaction in concrete 1992*. London. 2, 630-637.

Maril S. A. y P. J. Maiza (1993). *Zeolite crystallization in portland cement concrete due to alkali-aggregate reaction*. *Cement and Concrete Research*. Vol. 23 N° 6. pp 1233-1238. USA.

Punzer M. and U. Ludwig (1974). *The chemical stability of ettringite*. *Abs. To industr. Zeit* 98, 181, 187.

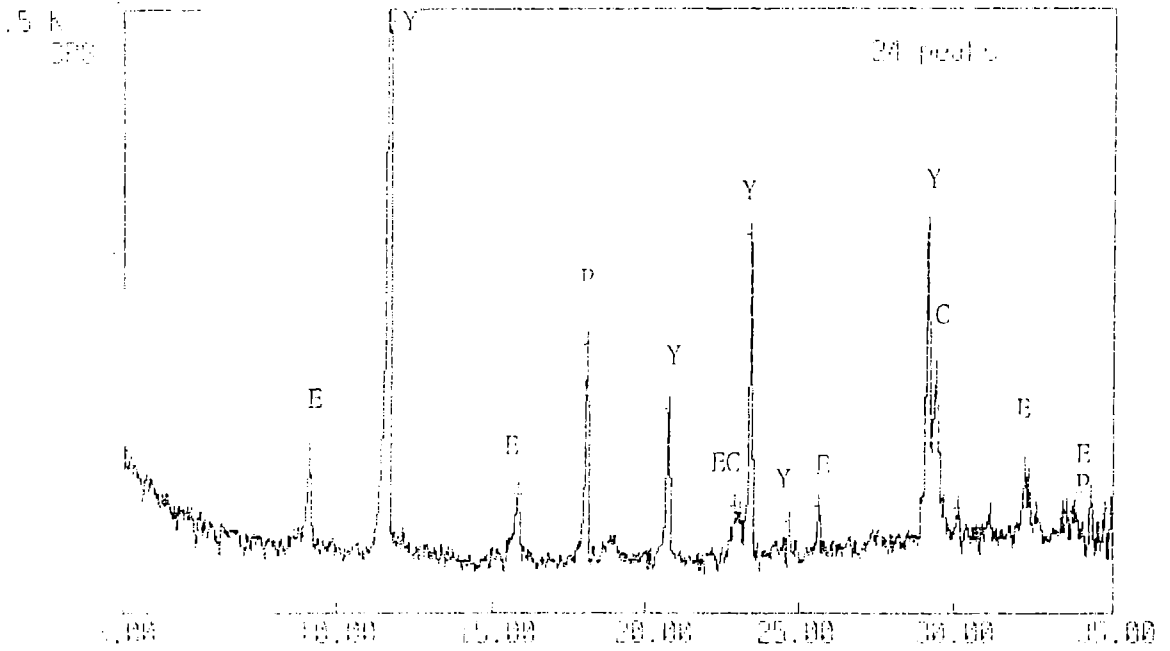
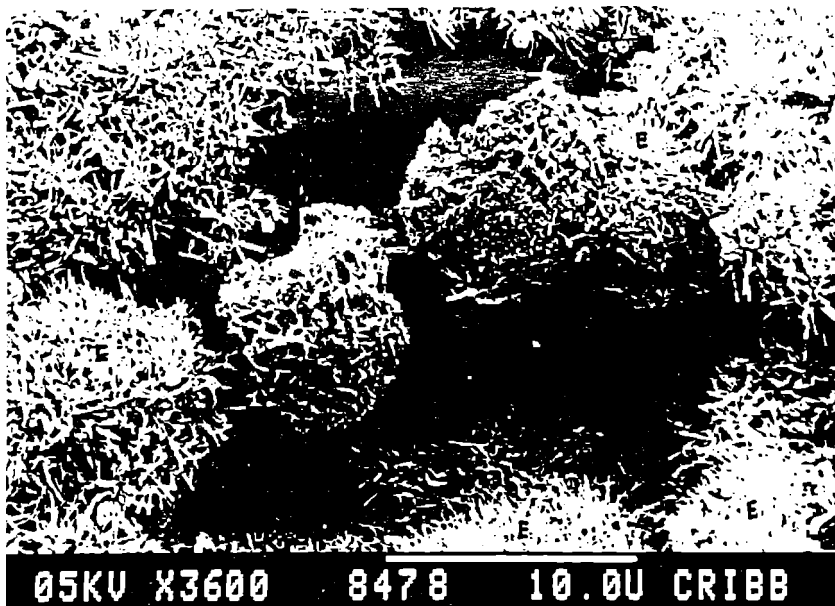


FIGURA Nº 1: DRX: Clinker de cemento portland normal + yeso + agua E = ettringita; Y = yeso; P = portlandita; C = calcita



FOTOMICROGRAFIA Nº1

Y = yeso; E = Ettringita



FOTOMICROGRAFIA Nº 2

E = Ettringita