

EXPANSIÓN DE CEMENTO PORTLAND CON DIFERENTES PORCENTAJES DE FILLER CALCÁREO FRENTE AL ATAQUE DE SULFATO A DISTINTAS TEMPERATURAS.

Agustín Rossetti⁽¹⁾, Darío Falcone⁽²⁾, Edgardo F. Irassar⁽³⁾

¹ LEMIT / CIC de la Provincia de Buenos Aires, UNLP, elrosse@hotmail.com

² LEMIT – CIC de la Provincia de Buenos Aires, UNLP durabilidad@lemit.gov.ar

³ Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CONICET-CICPBA), firassar@fio.unicen.edu.ar

Palabras clave: sulfatos, filler calcáreo, temperatura, thaumasita.

RESUMEN

Actualmente, los cementos portland utilizados en la elaboración del hormigón presentan en su composición clinker portland y distintos tipos y proporciones de adiciones minerales. En la Argentina, la adición mineral con mayor penetración en el mercado es el filler calcáreo que puede contener hasta un máximo de 25% en el cemento portland fillerizado (PF). En ambientes con sulfatos, la presencia de carbonatos y generalmente asociado a las bajas temperaturas, aumenta el riesgo de deterioro del mortero y/o hormigón debido a la formación de thaumasita. En el presente trabajo, se estudió el desarrollo de expansión de un mortero cemento portland normal de moderado C₃A (8%) al cual se reemplazó distintos porcentajes de filler calcáreo (10, 20 y 30%) expuestas a temperatura ambiente (22 °C) y baja temperatura (5 °C). La expansión se midió según la norma ASTM C-1012-04 para comprobar la incidencia de la temperatura sobre la cinética y el mecanismo de deterioro que es medido por la expansión en una solución de Na₂SO₄. También se ha realizado un seguimiento periódico del aspecto visual de las probetas registrando los deterioros. Los resultados de expansión muestran que la cinética del proceso de deterioro inicial es más acelerado para la temperatura ambiente, mientras que el grado de deterioro final de los morteros es mayor cuando el mortero fue estacionado a baja temperatura.

INTRODUCCIÓN

En la Argentina y en el mundo, el uso de filler calcáreo como material cementicio suplementario se ha generalizado. El filler se incorpora al cemento como componente minoritario o mayoritario (CPF o CPC) o como material suplementario en la elaboración de hormigones autocompactantes. También es conocido que el filler calcáreo incrementa el deterioro producido por el ataque de sulfatos (1).

El ataque de sulfatos generalmente está asociado con la difusión de los iones al interior, la reacción con las fases AFm para la formación de ettringita en el hormigón

endurecido causando la expansión y fisuración, la formación de yeso al reaccionar los sulfatos con el CH y finalmente la pérdida de cohesión de la pasta cuando se desestabiliza el C-S-H debido al consumo del CH. En el cemento portland, la resistencia a los sulfatos depende fundamentalmente del contenido de C_3A y C_4AF , y secundariamente del contenido de C_3S . Cuando el cemento contiene carbonatos (filler) o cuando están expuestos en atmosferas ricas en CO_2 , se puede formar thaumasita (2). Según Berra y Baronio (3), la formación de thaumasita requiere de un ambiente con elevada humedad relativa y una temperatura reducida (cerca a los 5 °C). Las bajas temperaturas contribuyen a la velocidad de deterioro porque la thaumasita a 5 °C es 100 veces menos soluble que a 20 °C (2).

Existe alguna controversia sobre el efecto de filler calcáreo sobre la resistencia frente a los sulfatos: algunos autores (4–6) sostiene que puede aumentar y otros (7–9) han encontrado que disminuye cuando se utiliza un cemento portland fillerizado. Las conclusiones dependen del porcentaje de filler usado y la composición del clinker. Hartson et al (8) fue el primero en reportar que la susceptibilidad al ataque de los sulfatos de los cementos con la adición 0-30% de filler expuesto a 5 °C es mayor cuando aumenta el porcentaje de filler y la concentración de $MgSO_4$. Barker y Hobbs (10) estudiaron el comportamiento de cementos portland con 15% de adición de filler calcáreo, expuestos frente a soluciones de Na_2SO_4 y $MgSO_4$ (0,42%) a 5 °C, utilizando prismas de 40 x 40 x 160 mm. Después de un año de exposición, concluyeron que la vulnerabilidad de los morteros con cementos con alto contenido de C_3A , fue parecida pero el modo de ataque fue diferente dependiendo el tipo de solución. En prismas de hormigones (150 x 50 x 50 mm) constituidos con diferentes porcentajes de filler (0 - 28%) como reemplazo de arena, un contenido unitario de cemento portland ($C_3A = 12,1 \%$) de 350 kg/m³ y diferentes relaciones a/c (0,50-0,70), Sawicz et al. (11) concluyeron que la adición de filler mejora la resistencia frente a los sulfatos de Na_2SO_4 (0,35 M), luego de un año de exposición.

En el presente trabajo se estudia el efecto de la temperatura de exposición (22 y 5 °C) sobre la expansión y el grado de deterioro de probetas sumergidas en Na_2SO_4 y elaboradas con CPN con distintos porcentajes de reemplazo de filler calcáreo (0, 10, 20 y 30 %) por peso de cemento. El objetivo del trabajo es diferenciar la cinética del ataque a distinta temperatura para establecer la representatividad del ensayo de expansión de barras de morteros a moderada y baja temperatura.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

La resistencia a los sulfatos de los cementos con filler fue investigada utilizando el ensayo de expansión de barras de mortero especificado en la norma ASTM 1012-04. Según la norma ASTM C1157 los cementos se califican como moderadamente resistente a los sulfatos cuando la expansión a los seis meses no superan el 0,10% y como resistente a los sulfatos cuando la expansión a no supera el 0.05% y 0.10% a los seis y doce meses, respectivamente.

Los materiales utilizados fueron un cemento portland normal (CPN-40; SE-Blaine 269 m²/kg) con moderado contenido de aluminato tricálcico ($C_3A = 8\%$). Como adición mineral se utilizó un filler calcáreo de molienda industrial (SE Blaine 684 m²/kg; densidad 2.69), el cual se incorporó como 10, 20 y 30% como reemplazo en peso del cemento portland. La nomenclatura de los cementos es precedida de la letra G y el porcentaje de filler calcáreo (G-0; G-10; G-20 y G-30). Las características físicas y químicas del cemento normal y del filler calcáreo se informan en la Tabla 1.

Por cada tipo de cemento se moldearon series de doce probetas de mortero de 25 x 25 x 285 mm de acuerdo con la norma ASTM C-1012 (razón a/c = 0,485; cemento:arena 1:2.75), con arena silícea cuya granulometría se ajusta a la norma ASTM C-778 y agua destilada. Las probetas se curaron de acuerdo a lo establecido en dicha norma y el periodo de curado (2, 3, 4 y 9 días para el G-0, G-10, G-20 y G-30, respectivamente) fue el necesario para alcanzar una resistencia a compresión de 20 MPa en cubos de 5 cm.

Tabla 1: Composición químicas de los materiales utilizados.

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	PxC
CPN	58.29	20.79	4.42	2.18	5.19	2.58	0.05	1.1	2.95
Filler calcáreo	65.67	10.54	1.64	1.19	1.29	0.05	3.37	0.37	37.18

Finalizado el período de curado, la serie de doce probetas se dividió en dos series de seis probetas y fueron sumergidas en un recipiente de plástico con solución de Na₂SO₄ al 5 % (ASTM C-1012) con una relación 1:4 entre el volumen de solución y probetas. Un recipiente se fue estacionado en un ambiente de laboratorio 21 ± 2 °C y el otro recipiente en una heladera a 5 ± 1 °C. . A los 7, 14, 28, 56, 91, 180, 252 y 364 días se realizó la medición de expansión de cada probeta y se obtuvo el promedio de seis probetas con la condición que verifiquen la dispersión máxima dispuesta en la norma. También se determinó el peso de cada probeta. Después de cada medición la solución se renovó completamente. A cada edad, las probetas fueron inspeccionadas visualmente y con lupa identificándose las alteraciones y fisuras que se habían producido. El grado de deterioro fue categorizado de 0 a 6: (0) Sin ataque; (1) muy leve ataque; (2) ataque moderado; (3) ataque severo; (4) fisuración y curvado del prisma; (5) fisuración de toda la superficie y (6) desintegración del prisma.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Probetas sumergidas a 22 °C

La figura 1 muestra el desarrollo de la expansión de las probetas con distintos porcentajes de filler calcáreo sumergidas en Na₂SO₄ a 22 °C. Para esta curva, el tiempo para alcanzar el límite de 0.10 % de expansión y la tasa de expansión inicial (hasta una medida anterior al límite de 0.10%) y final (luego de superar el límite de 0.10%) se informan en la Tabla 2. En la figura 1 se observa que todas las probetas experimentan una evolución exponencial: la tasa expansión inicial es creciente con el contenido de filler (Tabla 2) y luego el aumento de la tasa de expansión final es mucho mayor a medida que se incrementó el porcentaje de filler. Por otro lado los tiempos para superar la expansión límite disminuyen cuando se incrementa el contenido de filler. El mortero G-0 supera el límite de 0.10 % a los 148 días y al término de un año de exposición la expansión es de 0.56 %. Por otro lado, el G-10 supera el límite a los 116 días alcanzando una expansión de 0.8 % a los 280 días y luego las probetas no se pueden medir debido el alto grado de ataque que han sufrido. Las probetas G-20 superan el límite de expansión a los 74 días, llegando una expansión de 1.2 % a los 280 días. Finalmente el mortero G-30 superó a muy corta edad (45 días) el límite del 0.10 % y la expansión a los 270 días fue de 1.9%. Las barras de error muestran que la dispersión aumenta con el incremento de la expansión de todos los cementos ensayados.

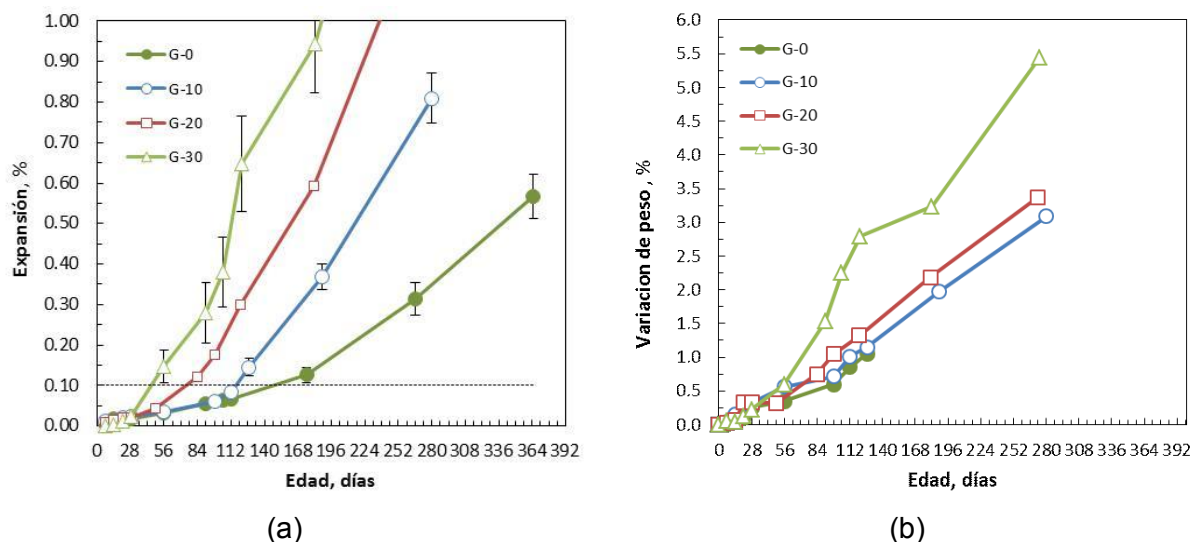


Figura 1: Probetas con distinto contenido de filler calcáreo expuesto a solución de Na_2SO_4 a 22 °C: a) Expansión; b) Variación del peso

Tabla 2: Parámetros de la curva de expansión de los morteros

Mortero	G-0	G-10	G-20	G-30
Probetas sumergidas a 22 °C				
Tiempo para expansión de 0.10 % (días)	147	116	75	45
Tasa de expansión inicial. (%/día)	0.00066	0.00089	0.00144	0.00312
Tasa de expansión final. (%/día)	0.00232	0.00438	0.00493	0.00668
Probetas sumergidas a 5°C				
Tiempo para expansión de 0.10 % (días)	126	117	80	83
Tasa de expansión inicial. (%/día)	0.00036	0.00074	0.00092	0.00109
Tasa de expansión final. (%/día)	0.00899	0.01282	0.01297	0.03500

La variación del peso (Figura 1a) muestra un incremento constante del peso de las probetas, con una tasa similar para los morteros G-0, G-10 y G-20, y mayor en el caso de G-30. El aumento del peso se debe a los compuestos que se han formado en el interior de las probetas asociados con los sulfatos o el agua químicamente combinada que son parte del ataque. La figura 2a muestra la evolución del aspecto visual de las probetas estacionadas a 22° C, mientras que en la figura 2b se muestra el estado de las probetas con filler entre 196-224 días y a 364 días de exposición. En ambas figuras se puede observar la clara incidencia del incremento del contenido filler sobre el deterioro. Este mayor deterioro es atribuido al aumento de la porosidad causado por el contenido de filler que facilita la entrada de los iones sulfatos a toda la masa de la probeta y produce la formación de ettringita que fisura las probetas y acelera el proceso. En la Figura 2b se observa que la fisuración es más intensa cuando se incrementa el contenido de filler y a los 12 meses las probetas se encuentran totalmente fisurada para el G-30 pero aun el mortero presenta cierta cohesión.

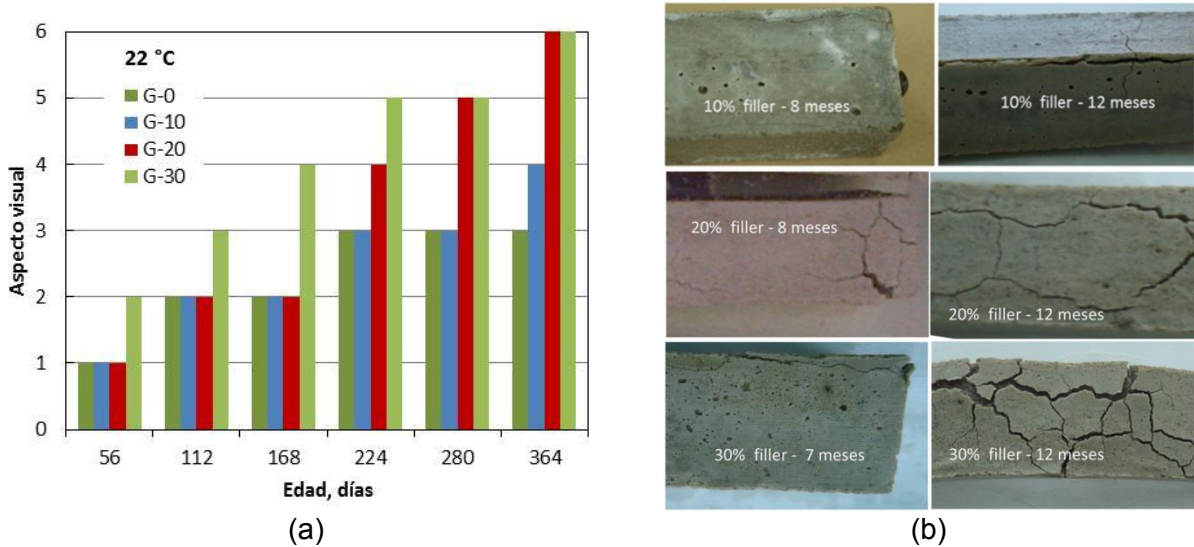


Figura 2: Aspecto visual de las probetas almacenadas a 22 °C: a) evolución, b) aspecto a los cementos con filler.

Probetas sumergidas a 5 °C

La figura 3a muestra la expansión de las probetas con distintos porcentajes de filler sumergidas a 5 ± 1 °C. Las probetas G-0 se expanden linealmente hasta aproximadamente los 116 días, luego la expansión se acelera y supera el límite de 0.10 % a los 126 días y la evolución de la expansión es exponencial.

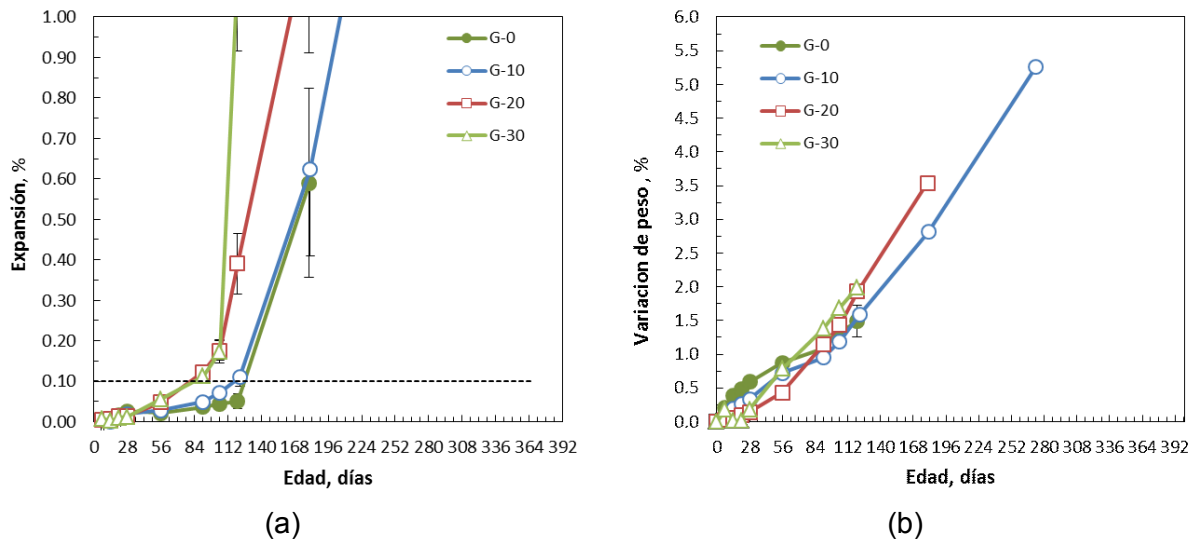


Figura 3: Probetas con distinto contenido de filler calcáreo expuesto a solución de Na_2SO_4 a 5 °C: a) Expansión; b) Variación del peso

El mortero G-10 presenta un comportamiento similar al G-0 superando la expansión límite de 0.10% a los 116 días y una expansión del 2% a los 280 días. La tasa de expansión inicial del G-20 (Tabla 2) es mayor que las descritas anteriormente. La expansión supera el límite a los 80 días y la expansión a los 180 días fue del 1.2%. La expansión de las probetas elaboradas con G-30 presentan un comportamiento similar al G-20 hasta los 120 días,

momento en el cual se desarrolla una fisuración generalizada y la expansión se vuelve muy significativa. El límite del 0.10% se supera a los 83 días y la expansión a los 120 días es 1.1 % y en la próxima edad de ensayo ya no se pudieron medir.

La figura 3b muestra que el incremento del peso en función de la edad para las probetas sumergidas a 5 °C tiene una tasa similar para todos los cementos estudiados hasta el tiempo en que las probetas comienzan a desintegrarse.

En la figura 4 muestra la evaluación la evolución del aspecto visual de las probetas almacenadas a 5 °C. Las probetas de G-0 muestran una fisuración y curvado de todo el prisma a partir de los 196 días. Las probetas de G-30 a partir de los 168 días perdieron la totalidad de su capacidad ligante y se redujo a una masa incoherente (Figura 4b). Para las probetas G-10 y G-20 este estado se alcanza a los 280 días. Al cabo de un año, todas las mezclas con filler están practicante desintegradas.

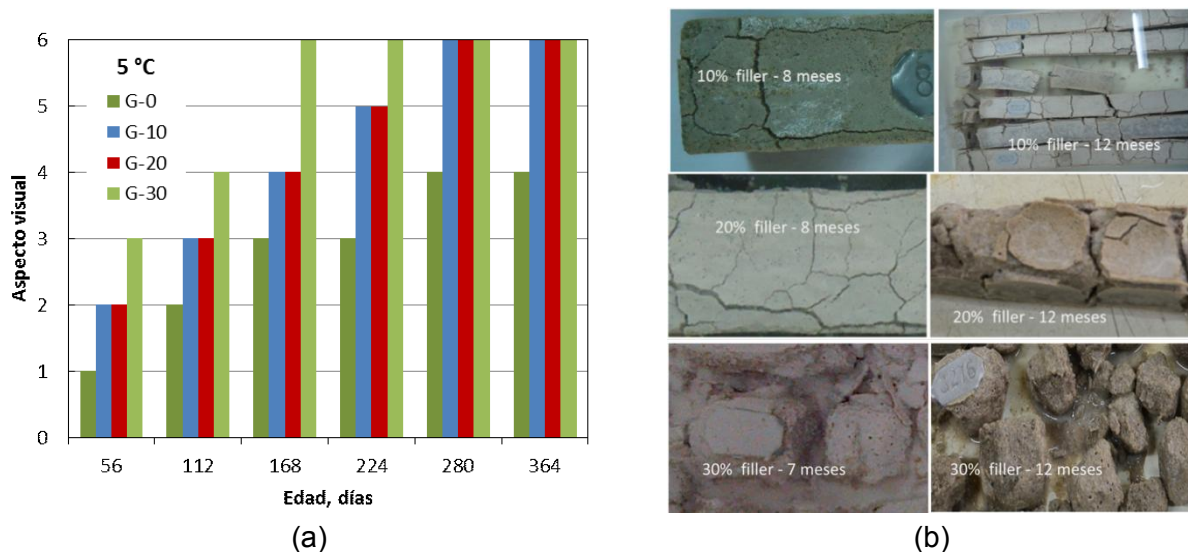


Figura 4: Aspecto visual de las probetas almacenadas a 5 °C. a) evolución, b) aspecto a los cementos con filler.

Comparación del deterioro a distinta temperatura

Comparando la expansión de las probetas almacenadas a distintas temperaturas se observa que: la tasa de expansión inicial (Tabla 2) es mayor en las probetas curadas a 22 °C indicando que el proceso inicial de penetración de sulfatos y formación de compuestos expansivos es favorecido por el aumento de temperatura como lo indica la ley de difusión y la cinética de la reacción química. Por otro lado la tasa de expansión después de superado el límite de 0.10 % es mucho mayor en las probetas curadas a baja temperatura indicando que hay un cambio en el mecanismo de deterioro que es compatible con la formación de thaumasita en la probeta que previamente se han fisurado. En cuanto al tiempo para alcanzar el límite de 0.10 %, se muestra que está dentro del mismo rango para ambas temperaturas (1.2 a 0.9) para los morteros con hasta 20% de filler y que el mismo se reduce significativamente para el mortero G-30 a 22 °C.

Para ejemplificar, el diferente efecto de la temperatura entre el fenómeno de expansión inicial y final se observa que la tasa de expansión inicial de los morteros es entre 1.5 a 3

veces mayor a 22 °C que a 6 °C, mientras que la tasa de expansión final es 2.5 a 5.2 veces mayor a baja temperatura.

Comprando el comportamiento tardío de los distintos morteros se observa que: el G-0, la expansión de 0.59% se obtuvo a los 180 días estacionado a 5° C, mientras que dicha expansión se alcanzó 100 días después (280 días) cuando se estacionó a 22° C. Para los cementos G-10, la expansión a 280 días fue 250% en las barras estacionadas a 6° C (2.0%) que las mismas estacionadas 22° C (0.8 %). Para el G-30, el comportamiento a ambas temperaturas es similar hasta los 28 días, luego las probetas estacionadas a 22° C superan el límite del 0.10% más tempranamente (45 vs 83 días), pero la expansión crece rápidamente a baja temperatura alcanzando 1.1% a los 120 días mientras que para este valor se requieren más de 180 días a 22° C. Este comportamiento puede explicarse porque la ettringita sea más estable y menos soluble a baja temperatura favoreciendo la fisuración.

La comparación del aspecto visual (Figura 2 y 4) de las probetas sumergidas a 22° C y a 5 °C muestra claramente que a medida que aumenta el porcentaje de filler aumenta el deterioro posterior. El fenómeno conlleva a la fisuración generalizada en las probetas estacionadas a 22 °C y a la reducción del mortero a una masa incoherente cuando las probetas se encuentran a 5 °C. Esto demuestra la fuerte incidencia de las bajas temperaturas en el fenómeno de deterioro asociado a los sulfatos y el filler calcáreo después de producida la fisuración inicial de la probeta.

CONCLUSIONES

Para los materiales utilizados se puede concluir que:

Para ambas temperaturas, el reemplazo de 10 al 30% de filler calcáreo de un cemento portland tiene un efecto potencial negativo sobre la resistencia al ataque de Na_2SO_4 de un cemento CPN: la tasa de expansión se incrementa, el tiempo para alcanzar el límite de expansión de 0,10% se reduce y el deterioro de las probetas es mayor.

La tasa de expansión antes de superar el límite es mayor cuando las probetas fueron almacenadas a 22 °C que cuando estuvieron a 5 °C para todos los porcentajes de filler estudiados.

La tasa de expansión luego de superar el límite es mucho mayor para las probetas almacenadas a baja temperatura causando un deterioro visual mucho más significativo que se atribuye a la formación de thaumasita luego de la fisuración por formación de ettringita.

Referencias

- (1) Ramezaniapour, A. M., Hooton, R. D., "Sulfate resistance of Portland-limestone cements in combination with supplementary cementitious materials", *Materials and Structures*, Volume 46, (July 2013), Issue 7, pp 1061–1073.
- (2) Crammond N. J. & Halliwell M. A. "The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions – a microstructural overview", *Second International Symposium on Advances in Concrete Technology*, ACI SP 154, 357-380 (1995).
- (3) Berra M. & Baronio, "Thaumasite in deteriorated concretes in the presence of sulfates", *Concrete Durability*, ACI SP 100, 2073-2102 (1987).

- (4) Soroka, I., Stern N., "Effect of calcareous fillers on sulphate resistance of portland cement", Bull. Am. Ceram. Soc. 55 (6) (1976) 594–595.
- (5) Piasta G., Sawicz Z., Koprowski G., Owsiak Z., "Influence of limestone powder filler on microstructure and mechanical properties of concrete under sulphate attack", Proc. 10th Int. Congr. Chem. Cem., Sweden (1998) (4iv018 8 pp.)
- (6) Zelic J., Krstulovic R., Tkalcec E., Krolo P., "Durability of the hydrated limestone–silica fume Portland cement mortars under sulphate attack", Cem. Concr. Res. 29 (6) (1999) 819–826.
- (7) Gonzalez M.A., Irassar E.F., "Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C₃A Portland cement", Cem. Concr. Res. 28 (11) (1998) 1655–1667.
- (8) Hartshorn S.A., Sharp J.H., Swamy R.N., "Thaumasite formation in Portland–limestone cement pastes", Cem. Concr. Res. 29 (8) (1999) 1331–1340.
- (9) Brosi A., Collepari S., Copolla L., Troli R., Collepari M., "Sulfate attack on blended portland cement", in: V.M. Malhotra (Ed.), Proceedings of the Fifth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, España, Am. Concr. Inst. SP-192, vol. I,(2000), pp. 417–432
- (10) Barker A.P., Hobbs D.W., "Performance of Portland limestone cements in mortar prisms immersed in sulfate solutions at 5° C", Cem. Concr. Compos. 21 (2) (1999) 129–137.
- (11) Sawicz Z., Heng S.S., "Durability of concrete with addition of limestone powder", Mag. Concr. Res. 48 (175) (1995) 131–137