## ESTABILIDAD DE LA ETTRINGITA A TEMPERATURA AMBIENTE

P. J. MAIZA<sup>†</sup>, S. A. MARFIL<sup>2</sup> Y O. R. BATIC<sup>3</sup>

Dpto. de Geología. Universidad Nacional del Sur. - San Juan 670. Bahía Blanca (8000). FAX: 091-551447 • Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CIC) - Calle 52 entre 121 y 122 La Plata (1900) FAX: 021-250471

#### RESUMEN

Se realizaron ensayos tendientes a evaluar la estabilidad de la ettringita. Para ello se obtuvo una muestra de este material, extraída de una probeta de ensayo de hormigón, deteriorada por la RAS, separada con la mayor pureza posible, bajo lupa binocular. Previo a los ensayos la muestra se analizó por DRX determinándose además de ettringita, la presencia de portlandita y calcita.

Se estudió su comportamiento cuando se encuentra en medio neutro. (en contacto con agua), en medio ácido (solución  $0.04~\rm N~de~SO_4H_2)$  y en medio alcalino (solución  $0.04~\rm N~de~NaOH)$ 

Se evaluó periódicamente la evolución de la reacción por DRX, determinándose que al cabo de 60 días la ettringita en ambiente saturado de humedad y en medio alcalino, se transforma totalmente a yeso y calcita, mientras que en contacto con SO<sub>1</sub>H<sub>2</sub> sólo se determinó la presencia de yeso muy bien cristalizado.

La ettringita es metaestable a temperatura ambiente, a diferente pH, transformándose al cabo de pocos días en las especies mencionadas.

#### Introducción

La ettringita se forma durante la hidratación del cemento a partir del aluminato tricálcico que reacciona con el yeso. Al poner el cemento en contacto con el agua, se inicia la disolución de sus componentes, los que luego se combinan y precipitan iniciando el endurecimiento. Los primeros iones que se destacan son los álcalis (K<sup>-</sup> y Na<sup>-</sup>) y los sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) que reaccionan con los productos hidratados del AC<sub>3</sub>. Esto da oportunidad a que en los primeros minutos de la reacción aparezca la ettringita. Si las reacciones continuan se

<sup>1</sup> Investigador Independiente CONICET. Profesor UNS

<sup>2</sup> Investigador Adjunto CIC. Docente UNS

<sup>3</sup> Investigador Principal CIC-LEMIT Docente UNLP

observará que ante el déficit de iones sulfatos, la ettringita se transforma en otro compuesto, el monosulfoaluminato de calcio que es mucho más estable dentro del hormigón normal.

La ettringita formada inicialmente, puede hallarse en presencia de anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>) y con variación del pH dentro del rango característico del fraguado del hormigón. En este caso, se descompone fácilmente para dar CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; CaCO<sub>3</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O (gel de alúmina) y agua (1).

Numerosos autores han realizado distintos tipos de estudios referidos al incremento de volúmen que se produce al formarse la ettringita, con el consiguiente poder destructivo que posee cuando cristaliza en el hormigón, a las condiciones físico-quimicas de formación, su relación con las composiciones y características del agregado y del cemento, etc.(2,3,4).

Cuando la ettringita se forma en un medio plástico como es el que se produce durante la iniciación del fraguado del hormigón, el aumento de volúmen no produce tensiones pues los nuevos compuestos se acomodan al espacio disponible y las que las rodean también tienen la posibilidad de reacomodarse.

En el caso del hormigón endurecido, la situación es diferente, si por algún proceso interno o externo se produce aporte de iones sulfato, el monosulfoaluminato de calcio pasa a ettringita la que cristalizará en huecos dejados por el aire, en fisuras, en contacto con el agregado, en defectos de los clastos, espacios intergranulares, etc. y en ese caso el incremento de volúmen generará tensiones superiores a las que puede soportar el normigón, provocando una acción destructiva manifestada por un fracturamiento característico.

Debe mencionarse que la ettringita en la naturaleza ha sido reportada en sólo dos oportunidades y en ambientes geológicos totalmente distintos (5). La morfología de las especies naturales difiere de las formadas en el hormigón.

Se menciona un grado de metaestabilidad manifiesta, pero no se han dado a conocer las condiciones físico-químicas en que ésta se desarrolla, debido a ello existen muchas incertidumbres.

Teniendo en cuenta lo dicho, en este trabajo se muestran los resultados que se obtuvieron al estudiar el comportamiento de una muestra de ettringita obtenida de un trozo de hormigón fisurado debido a la RAS, sometida a diferentes condiciones químicas, a temperatura ambiente, a presión normal, observando las transformaciones cristalinas y evaluando el periodo en el que aparecieron los productos resultantes.

### Metodología experimental

Para la identificación de los cambios cristalinos que se produjeron en la ettringita sometida a diferentes procesos, se utilizó un difractómetro de rayos X, Rigaku D max-III C computarizado, con radiación de Cu, monocromador de grafito, con 35 KV y 15 mA y un microscopio petrográfico para la observación de la destrucción de la estructura y la caracterización de las nuevas especies formadas.

Para el desarrollo de las experiencias se utilizó ettringita separada bajo lupa binocular,

a partir de una probeta de ensayo de hormigón, deteriorada por la RAS, aprovechando la experiencia desarrollada en trabajos anteriores (6).

El producto así obtenido, presenta un buen desarrollo cristalino, es de hábito ascicular, con agujas que aicanzan los 80 µm de largo y hasta 10 µm de espesor. Sus características morfológicas pueden apreciarse en la Figura N° 1. Analizada por DRX se obtuvo un difractograma en el que se identifican las reflexiones características de este mineral al que se asocian portlandita y calcita. (Figura N° 2). Otros detalles mineralógicos determinados por los autores en una ettringita sintética fueron publicados en un trabajo previo (7).

#### Resultados

Para evaluar el comportamiento de la ettringita se trabajó con tres soluciones de diferente pH. Se prepararon suspensiones con cada una de ellas las que fueron colocadas sobre portaobjetos. En todos los casos se trabajó a temperatura ambiente y en una atmósfera saturada de humedad, observándose periódicamente con el microscopio la evolución del material. Los resultados pueden resumirse en tres situaciones:

1. En contacto con agua: Se dejó secar la suspensión al aire en ambiente de laboratorio a 23 °C aproximadamente, para ser analizada por DRX, obteniéndose un incremento en las intensidades de las reflexiones correspondientes a ettringita y calcita y la disminución de las correspondientes a portlandita (Figura N° 3a).

La muestra colocada en ambiente saturado en humedad, durante 24 horas evolucionó a un mayor contenido de calcita, la aparición de yeso, desapareciendo totalmente la portlandita. La ettringita se mantiene prácticamente igual que en el caso anterior. (Figura N° 3b) Luego de cuatro dias desaparece la ettringita, identificándose sólo las reflexiones correspondientes a yeso y calcita (Figura N° 3c).

A los 25 días aumenta la intensidad de las especies mencionadas sin notarse cambio en los minerales presentes

Luego de dos meses, queda prácticamente sólo calcita identificándose la reflexión principal de yesc (Figura N° 3d).

En la figura. N° 4 se observa que toda la ettringita se ha transformado en calcita y un material amorfo.

2. En solución 0.04 N de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (pH = 3): Se colocó otra muestra de ettringita igual a la anterior, a la que se le adicionó una solución de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos se observan en la Figura N° 5a, donde se determinó anhidrita como única especie presente.

'Luego de 25 días de mantenida en atmósfera saturada de humedad, se identificó yeso (Figura N° 5b).

A los dos meses sólo se observó un incremento en las reflexiones correspondientes a yeso (Figura N° 5c).

En la figura N° 6 puede observarse un núcleo relictico de ettringita a partir del cual se desarrollan los cristales de yeso. (A los cinco días).

3. En solución alcalina (0.04 N de NaOH, pH = 13): A los 6 días desaparece totalmente la ettringita identificándose calcita y yeso (Figura N° 7a).

A los 20 días aumentan.las intensidades de las reflexiones de calcita, con yeso subordinado. (Figura N° 7b). Al cabo de 75 días las especies observadas son las mismas, sólo aumentan las intensidades correspondientes a las reflexiones de yeso (Figura N° 7c).

#### Análisis de los resultados

Los resultados obtenidos indican que la ettringita, es metaestable y su degradación se realiza en cualquier medio. Además, el proceso es rápido, aún en condiciones normales de presión y temperatura.

#### Conclusiones

La ettringita utilizada en este trabajo, separada del hormigón, es inestable a temperatura ampiente en condiciones de saturación en humedad. a diversos pH.

Se transforma totalmente la calcita con cantidades subordinadas de yeso, al cabo de dos meses, en un rango de pH de neutro a fuertemente alcalino, en contacto con el aire.

En medio ácido la única especie identificada en el tiempo de la experiencia (60 días), as veso.

En la naturaleza sólo es posible hallar ettringita en ambientes geoquímicos muy restringidos, especialmente cerrados y muy jóvenes. En los hormigones encuentra un medio muy favorable para su cristalización, cuando las condiciones químicas lo permiten (presencia de aluminatos de calcio, monosulfoaluminatos e iones sulfato).

#### Agradecimientos

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Bs. As. y al CONICET, por el apoyo brindado.

#### Referencias

- Chen, Xiantuo; Zou Ruizhen and Chen Xiaorong. Kinetic study of ettringite carbonation reaction. Cement and Concrete Research. Vo. 24, N° 7, pp 1383-1389 (1994).
- 2) C. Larive and N. Louran. Diagnosis of alkali-aggregate reaction and sulphate reaction in French stuctures. The 9th International Conference on alkali-aggregate reaction in concrete. London. II, pp. 587-598. (1992).
- G. Macelad; A. J. Hall and A. E. Fallik. An applied mineralogical investigation of concrete degradation in a major concrete road bridge. Min. Magazine. 54, pp. 637-644. (1990).
- 4) M. Puzner and U. Ludwing. The chemical stability of ettringite. Abs. To industr. Zeit 98, pp. 181-187. (1974).
- 5) C. S. Hurlbut and J. L. Baum. Ettringite from Franklin, New Jersey. The American Mineralogist. 45, Nros. 11 and 12. pp. 1137-1143. (1960).
- P. J. Maiza; S. A. Marfil; C. A. Milanesi y O. R. Batic. Ettringita y ceolitas formadas en normigones afectados por la Reacción Alcali-sílice. Revista Hormigón № 29, pp. 11-

- 22 Julio 1995 / Junio 1996.
- 7) P. J. Maiza; S. A. Marfil y O. R. Batic. Ettringita, cristalizada en hormigones de cemento portland. IV Jornadas Geológicas Bonaerenses. Junín. (1995). En prensa

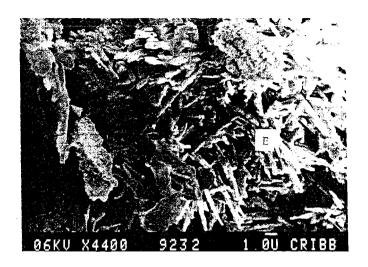


Figura Nº1. Microscopía electronica de ettringita (E)

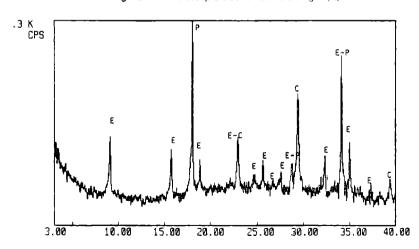


Figura N°2
DRX, de la ettringita utilizada en las experiencias (E: ettringita, P: portlandita, C: calcita)



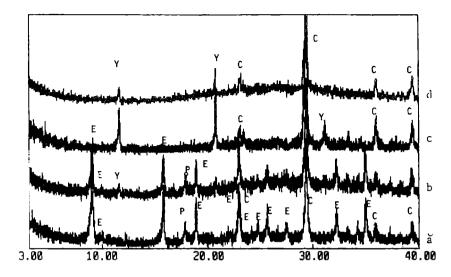


Figura Nº 3 - DRX de la ettringita en contacto con agua 3a: ettringita húmeda y secada; 3b: 24 hs.; 3c: 4 días y 3d: 60 días (E: ettringita, P: portlandita, Y: yeso, C: calcita)

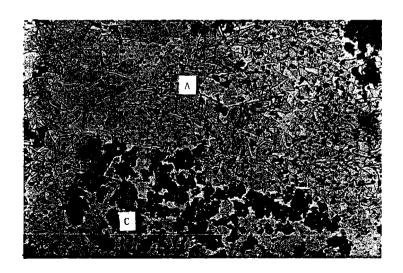


Figura Nº 4
C = Calcita, A = Material amorfo

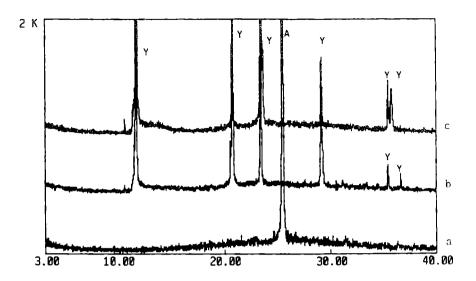


Figura №5

DRX de la ettringita en medio ácido
5a: ettringita al entrar en contacto con la solución de SO4H2 y secada;
5b: 25 días y 5c: 60 días (A:anhidrita, Y: yeso)

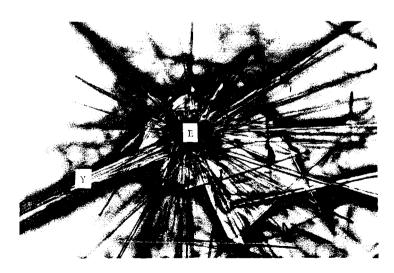


Figura Nº 6 E = ettringita, Y = yeso

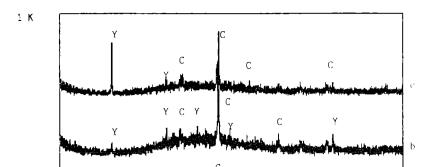


Figura Nº 7 DRX de la ettrinaita en medio alcalino 7a: 6 días: 7b: 20 días v 7c: 75 días (Y: yeso, C: calcita)

C

40.00

# UNA EMPRESA CON FIBRA

#### UNA AMPLIA LINEA DE SOLUCIONES PARA LA CONSTRUCCION

60.00

# ABRILIO

3 80

Fibras para Hormigón

20.00

FERROCEMENT - CB 30 Endurecedores para pisos se cemento colores.

Linea MC: Curadores para H° (standard y colores)

\_inea PAC: Adhesivos ACRILICOS

Línea PACHER: Adhesivos EPOXI

Linea GROUTER: Morteros librados para anclaje, morteros ARI para pisos (cementicios y epoxídicos) Linea FERROFLEX: Selladores epoxídicos para iuntas de colores

CHEM CALK 900, SONNEBORN NP1 selladores poliuretánicos de fragüe rápido. ADITIVOS: Fluidificantes plastificantes del He, mejoradores de resistencia inicial,impermeabilizantes, hidrófudos siliconados, incorporadores de aire, desmoldantes, desengrasantes de superficie. SEALERS: Epoxídicos y poliuretánicos.

"LAPIDOLITH - Endurecedor químico y consolidador dei concreto

Revestimientos anticorrosivos y revestimientos multilaminares para pisos, bateas, canaletas, frisos y zócalos; coating pinturas y esmaltes ecológicos

> Representación en la Argentina: \*Chem Rex EEUU - Laser Alignment. EEUU - SKW Trostberg ALEMANIA - Bostik EEUU

Fábrica, Administración y Ventas:
Avda. Pte. Perón (Ex Gaona) 9430 - 1714 Ituzaingo - Bs. As.
Tel.: 621-2991 (Líneas Rotativas) - Fax: 481-1422