

Hidratación y resistencia al ataque por sulfatos de cementos portland y cementos con zeolita natural

Hydration of portland cement, natural zeolite mortar in water and sulphate solution

I. JANOTKA (*), S. C. MOJUMDAR (**)

Fecha de recepción: 6-IX-02
Fecha de aceptación: 21-X-02

(*)Institute of Construction and Architecture, Academia de Ciencias de Eslovaquia. Eslovaquia.
(**)Mount Allison University, Departamento de Química. Canadá

ESLOVAQUÍA/CANADÁ

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar la resistencia a los sulfatos de morteros preparados con cemento portland ordinario (PC) y cemento portland puzolánico, con un 35% en peso de zeolita (zeolite-blended cement (ZBC). Ambos tipos de morteros fueron conservados en agua y en una disolución de sulfato sódico al 5% durante 720 días. Se observó una mayor resistencia a los sulfatos en el mortero preparado con el cemento que contenía zeolita debido a su menor contenido en Ca(OH)₂. No hay cantidad suficiente de Ca(OH)₂ para que se produzca la reacción de los constituyentes de la pasta con la disolución de sulfato sódico y formar así productos de naturaleza expansiva. La disminución en el contenido de C_A, debida a la sustitución de un 35% en peso de PC por zeolita, es el factor más determinante en el aumento de la resistencia del mortero en los cementos con adición.

PALABRAS CLAVE: cemento portland, zeolita, resistencia a los sulfatos

1. INTRODUCCIÓN

Se pueden distinguir dos tipos de efectos resultantes del ataque por sulfatos a materiales basados en cementos: la formación de sulfato cálcico dihidrato, CaSO₄·2H₂O (abreviado como CsH₂ y denominado yeso) y 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O (abreviado como C₆As₃H₃₂ y denominado ettringita) (1). La formación de yeso a partir de hidróxido cálcico, Ca(OH)₂, y gel C-S-H, se

SUMMARY

The objective of this paper is to characterise sulphate resistance of mortars made from ordinary Portland cement (PC) and Portland-pozzolan cement with 35 wt.% of zeolite addition (zeolite-blended cement-ZBC). Mortars with two different cement types were tested in water and 5% sodium sulphate solution for 720 days. A favourable effect of zeolite on increased sulphate resistance of the cement is caused by decrease in free Ca(OH)₂ content of the mortar. There is not sufficient of Ca(OH)₂ available for reacting with the sulphate solution to form voluminous reaction products. A decreased C_A content due to 35 wt.% replacement of PC by zeolite is the next pronounced factor improving resistance of the mortar with such blended cement.

KEYWORDS: portland cement, zeolite, sulphate resistance

1. INTRODUCTION

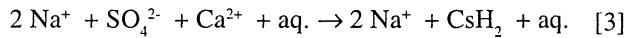
Two types of sulphate action on cement-based materials are distinguished: the formation of calcium sulphate dihydrate CaSO₄·2H₂O (abbreviated as CsH₂ and marked as gypsum) and 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O (abbreviated as C₆As₃H₃₂ marked as ettringite) (1). Gypsum formation from calcium hydroxide Ca(OH)₂ (CH) and C-S-H gel,

produce en una pasta de cemento de acuerdo a las reacciones [1] y [2] respectivamente (2).



La velocidad de la reacción [2] es mucho más lenta que la de la reacción [1], generando partículas de yeso menos voluminosas debido al carácter gel del C-S-H.

La reacción [1] se modifica en presencia de sulfato sódico de acuerdo a la reacción [3]:



La ettringita se forma por la reacción del $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) con el yeso (CsH_2), según [4]:



El incremento de volumen entre el yeso formado y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ original es aproximadamente de 2,2 veces. Ese incremento es de 2,6 veces entre los productos de hidratación de C_3A y la ettringita en los cementos hidratados expuestos a disoluciones de sulfatos. La formación de estos productos de reacción expansivos genera tensiones internas que pueden conducir a la fisuración y rotura del material. Los primeros signos evidentes de la acción de los sulfatos en morteros y hormigones con una relación agua/cemento (a/c) entre 0,4 y 0,6, aparece cuando el contenido de SO_3 fijado en la pasta de cemento aumenta entre un 5 y un 6% con relación a los valores iniciales del sistema exento de sulfatos. Un aumento de un 10-12% será suficiente para producir la destrucción total del mortero o del cemento (3-5). Los resultados experimentales en cementos de clínker portland con porcentajes de zeolita del 10, 20 y 40% muestran que la sustitución parcial de clínker por zeolita natural permite la preparación de cementos con adiciones con propiedades mejoradas respecto a otros fabricados a partir de residuos industriales. Esto podría explicarse debido a la mayor reactividad del material zeolítico natural con la cal, en comparación con los productos puzolánicos industriales que tiene una determinada proporción en fase vítrea (6-7). La zeolita incrementa la cantidad de los microporos ($d < 625 \text{ \AA}$) y hace descender la cantidad de macroporos ($d > 938 \text{ \AA}$) en la pasta de cemento. De esa forma, la resistencia del hormigón aumenta, y sus otras propiedades se ven incrementadas o favorecidas (8).

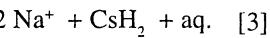
En este trabajo se estudia la hidratación del cemento portland ordinario y del cemento portland con zeolita natural, así como su resistencia ante el ataque por sulfatos. El ideal fundamental de utilización de zeolita natural en sistema de cemento es: reducir la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ debido a la incorporación de la zeolita, y,

occurred in hydrated cement paste run according to formulae [1] or [2], respectively (2):



The hydration rate of reaction [2] is much more slower than that of reaction [1] giving less voluminous gypsum particles due to gelous character of origin C-S-H gel.

The reaction [1] is modified in the presence of sodium sulphate as follows [3]:



Ettringite is formed by the reaction of $3 \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) with gypsum (CsH_2) [4]:

The increase of volume between the formed gypsum and origin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is approximately 2.2 times- and between hydration products of C_3A and ettringite even 2.6 times higher in hydrated cement systems when exposed to the sulphate solution. The formation of reaction products is a source of internal expansive stresses responsible for the damaging expansion and crack propagation. The first clear signs of sulphate action in mortars and concrete with water to cement (w/c) ratio between 0.4 and 0.6 appear when the content of SO_3 bound in the cement paste increases by 5-6 % from a starting value in non-attacked element. An increase by 10-12 % is connected with a total destruction of mortar or concrete (3-5). Experimental results with cements made from Portland clinker and 10, 20 and 40 wt. % of zeolite indicate that partial replacement of clinker with natural zeolite allows for the preparation of blended cements with technical performance better than those manufactured with industrial by-products. This is explained by higher reactivity of natural zeolite material with lime in comparison with industrial pozzolanic products containing also vitreous counterparts (6, 7). Zeolite increases the amount of micropores ($d < 625 \text{ \AA}$) and decreases the amount of harmful large pores ($d > 938 \text{ \AA}$) in the cement paste. Hence, the strength of concrete is increased and its other properties are also improved (8).

This paper deals with hydration of ordinary Portland cement and Portland cement-natural zeolite mortars as well as their resistance against sulphate attack comparing differences in hydration processes of cement pastes with different mixture composition and important mechanical properties of attacked and non-attacked cement mortars. The main idea of the investigation with natural zeolite is: to

por lo tanto, reducir, en lo posible, su reacción con los sulfatos disueltos y, por consiguiente, prevenir la reacción del CsH_2 con C_3A en condiciones de exceso de iones SO_4^{2-} e inhibir la formación de ettringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$).

reduce the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formation by zeolite, and thus to eliminate its reaction with sulphate solution on voluminous gypsum (CsH_2) as much as possible, and consequently to prevent the reaction of CsH_2 with C_3A in the excess of SO_4^{2-} ions on even more voluminous ettringite ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se utilizó un cemento portland ordinario CEM I 42.5 de la planta de cemento Holcim a.s., Rohonik y una zeolita natural procedente de Niný Hrabovec (ambos de Eslovaquia). Se prepararon morteros con una relación cemento:arena de 1:3 y una relación agua/cemento de 0,6, utilizando cemento portland (PC) y una mezcla de cemento portland/zeolita (ZBC) con proporciones de clinker portland (60,82 % en peso), zeolita (35,09%) y yeso (4,09 %). Las Tablas 1 y 2 muestran las propiedades físicas y la composición química de los cementos portland ordinario y cemento con zeolita utilizados.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

An ordinary Portland cement of CEM I 42.5 from Holcim a.s. cement plant, Roho•nik and natural zeolite from Ni•ný Hrabovec (both Slovakia) were used for the tests. Mortars with cement to standard sand weight ratio of 1 : 3 and w/c = 0.6 using Portland cement (PC) and zeolite - blended cement with the composition of 60.82 wt.% of Portland cement clinker, 35.09 wt.% of zeolite and 4.09 wt. % of gypsum (ZBC) were prepared. Physical properties and chemical composition of ordinary Portland cement and zeolite-blended cement are given in Table 1 and 2.

TABLA 1/TABLE 1

Propiedades y composición del cemento portland empleado
(*Composition and properties of portland cement employed*)

Contenido (% en peso) <i>Component content</i> (wt. %)	Contenido de las fases mayoritarias del clínker de acuerdo a Bogue <i>Content of major clinker phases according to Bogue</i> (%)		
Residuo insoluble <i>Insoluble residue</i>	1.63	C_3S	49.45
SiO_2	20.64	C_2S	21.88
Al_2O_3	5.88	C_3A	10.28
Fe_2O_3	3.13	C_4AF	9.53
CaO	61.49	Peso específico/ <i>Specific gravity</i>	3. 140 kg m^{-3}
MgO	1.34	Superficie específica/ <i>Specific surface area</i>	336.2 $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
		Consistencia normal/ <i>Normal consistency</i>	28.5 %
SO_3	2.30	Inicio fraguado/ <i>Initial set</i>	3 horas, 15 min. <i>3 hours 15 minutes</i>
K_2O	1.82	Final fraguado/ <i>Final set</i>	4 horas, 20 min. <i>4 hours 20 minutes</i>
Na_2O	0.53	Resistencia a 3 días ($a/c = 0.5$) <i>3 days cement strength</i> ($w/c = 0.5$)	Flexión/compresión <i>Flexural/compression</i> 4.4/23.5 MPa
Pérdida al fuego <i>Ignition loss</i>	1.04	Resistencia a 28 días ($a/c = 0.5$) <i>28 days cement strength</i> ($w/c = 0.5$)	Flexión /compresión <i>Flexural/compression</i> 7.9/41.7 MPa

TABLA 2/TABLE 2

Composición y propiedades del cemento con zeolita
(Composition and properties of zeolite blended cement)

Contenido (% en peso) <i>Component content</i> <i>(wt. %)</i>		Propiedades físicas <i>Physical properties</i>
Residuo insoluble <i>Insoluble residue</i>	18.00	Peso específico (kg.m^{-3}): 2.231 <i>Specific gravity (kg.m⁻³)</i>
SiO_2	15.69	Superficie específica ($\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$): 950.2 <i>Specific surface area (m².kg⁻¹)</i>
Al_2O_3	8.09	Consistencia normal: 33,0% <i>Normal consistency: 33.0 %</i>
Fe_2O_3	3.24	Inicio fraguado/ <i>Initial set</i> 2 horas, 5 minutos <i>2 hours 5 minutes</i>
CaO	41.80	Final fraguado/ <i>Final set</i> 3 horas, 5 minutos/ <i>3 hours 5 minutes</i>
MgO	2.29	Resist. a 3 días ($a/c = 0.5$), Flex./comp. 2.9/15.1 MPa <i>3 days cement strength (w/c = 0.5), Flexural/comp.</i> Resist. a 28 días ($a/c = 0.5$), Flex./comp. 6.4/37.3 MPa <i>28 days cement strength (w/c = 0.5), Flexural/comp.</i>

2.2. Preparación y curado

Los morteros se prepararon en moldes de acero y sobre una mesa vibratoria (50 Hz, 0,35 mm) con una vibración máxima de 30 segundos. Las muestras se conservaron a 20 °C en ambiente húmedo (100% HR) y posteriormente se sumergieron en agua durante 27 días a temperatura ambiente. Tras este curado, la mitad de las probetas de mortero se mantuvieron en agua durante 720 días más y la otra mitad se sumergió en una solución al 5% de sulfato de sodio (33.800 mg/l de SO_4^{2-}) durante 720 días. La concentración de iones SO_4^{2-} fue analizada regularmente en la disolución de Na_2SO_4 . La relación entre el volumen de las probetas de mortero y la disolución de sulfatos se mantuvo constante en 1:30.

2.3. Ensayos realizados

Sobre las muestras de mortero se determinó el módulo dinámico de elasticidad por ensayos a compresión y flexión. Los análisis químicos se realizaron utilizando la vía húmeda. Los estudios por porosimetría de intrusión de mercurio se realizaron con un porosímetro de alta presión mod. 2000 (Carlo Erba Science) equipado con una unidad de macroporosimetría que permite medir un radio de poro entre 3,75 nm y 0,2 mm. Los difracctogramas de rayos X en polvo se realizaron en un difractómetro Philips con un sistema de recogida automática de datos y radiación CuK_α y filtro de níquel.

2.2. Casting and curing

The mortar specimens were made in steel moulds on a vibration table (50 Hz, 0.35 mm) with maximum vibration of 30 seconds. The specimens were stored at 20 °C in wet air (100 % relative humidity) and then in water for 27 days at the ambient temperature. After this basic curing a half of the specimens was still maintained in water for 720 days and the second half was kept in 5% sodium sulphate solution (an average 33 800 mg SO_4^{2-} per litre) also for 720 days until required testing. The Na_2SO_4 solution was regularly checked on the SO_4^{2-} ion concentration. The ratio between the volume of mortar specimens and sulphate solution was maintained on the constant level of 1:30.

2.3. Testing procedures

The mortar specimens were tested on dynamic modulus of elasticity, flexural and compressive strength. Chemical analysis was performed using wet analytical procedures. Mercury intrusion porosimetry was conducted on high-pressure porosimeter mod. 2000 (Carlo Erba Science) equipped with a macroporosimetry unit enabling pore radius measurements between 3.75 nm and 0.2 mm. Powder X-ray diffraction patterns were recorded on Philips diffractometer coupled with an automatic data recording system and CuK_α radiation and Ni-filter.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cemento portland ordinario (PC) y el cemento con zeolita (ZBC) difieren en la composición química, sobre todo en los contenidos en CaO, SiO₂ y Al₂O₃, residuo insoluble y pérdida por calcinación (Tablas 1 y 2). Ello es debido a la sustitución en un 35% en peso de la zeolita en el PC. La elevada finura de la zeolita, con una superficie específica de unos 1.000 m².kg⁻¹, contribuye de manera fundamental a la mayor superficie específica del cemento ZBC en comparación con el PC.

En la Tabla 3 se muestra, de modo comparativo, las propiedades mecánicas de los morteros fabricados con ambos tipos de cemento. De dicha tabla se deduce que el comportamiento mecánico del mortero ZBC es comparable al del mortero de referencia PC. Estos resultados demuestran que la adición de zeolita al

3. RESULTS AND DISCUSSION

The ordinary Portland cement (PC) and zeolite-blended cement (ZBC) differ in the chemical composition, mainly in CaO, SiO₂ and Al₂O₃ quantities, insoluble residue and ignition loss values (Table 1 and 2). This is caused by the 35 wt. % replacement of PC by zeolite. Finely ground zeolite with surface area over 1000 m².kg⁻¹ contributes to the markedly higher specific surface area of ZBC relative to that of PC.

Comparison of basic mechanical properties of the mortars made from both cement types is reported in Table 3. The behaviour of ZBC mortar is comparable to that of reference PC mortar. It proves that zeolite addition to portland cement has negligible influence at

TABLA 3/TABLE 3

Propiedades mecánicas de los morteros PC y ZBC (*a/c = 0,6*)
(*Basic mechanical properties of PC and ZBC mortars (w/c = 0.6)*)

Propiedades ensayadas <i>Property tested</i>	Medio de curado <i>Curing medium</i>	Tiempo (días) <i>Time (days)</i>	Tipos de cemento/ <i>Cement type</i>	
			PC	ZBC
Resistencia a flexion <i>Flexural strength (MPa)</i>	Agua/Water	90	6.4	5.5
		365	6.5	7.0
		720	6.7	7.1
	Na ₂ SO ₄	90	5.7	8.0
		365	7.2	8.2
		720	5.0	8.1
Resistencia a compresion <i>Compressive strength (MPa)</i>	Agua/Water	90	36.6	33.2
		365	36.4	33.2
		720	40.3	36.1
	Na ₂ SO ₄	90	33.7	32.3
		365	39.8	35.2
		720	32.6	35.3
Módulo de elasticidad dinámico <i>Dynamic modulus of elasticity (GPa)</i>	Agua/Water	90	41.1	36.1
		365	41.5	37.0
		720	41.8	37.5
	Na ₂ SO ₄	90	40.1	35.3
		365	41.6	36.4
		720	39.1	37.3
Módulo de elasticidad de Young <i>Young's modulus of elasticity (GPa)</i>	Agua/Water	90	28.7	26.7
		365	31.9	29.8
		720	31.9	30.0

cemento portland tiene una influencia mínima, a edades avanzadas, sobre la disminución en las propiedades mecánicas medidas en este estudio. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, a edades tempranas, el desarrollo resistente es más lento, debido a la sustitución del 35% en peso de cemento por zeolita. La mejora de las propiedades mecánicas de los morteros ZBC, comparándolas con las de los morteros PC, se consigue tras 90 días de curado ya que, a estas edades, es cuando se han producido las reacciones puzolánicas de la zeolita con el cemento portland. Conviene destacar las diferencias en la relación agua/cemento sobre el tiempo de fraguado del cemento portland y del cemento con zeolita (ver Tablas 1 y 2). El aumento en los valores de la consistencia en ZBC (33%) respecto al PC (28,5%) es debido a la presencia en el primer cemento de zeolita con un tamaño de partícula muy pequeño, haciendo que ese cemento tenga una mayor superficie específica que el PC y, por tanto, un mayor requerimiento de agua.

Los experimentos sobre la resistencia de los morteros al ataque por sulfatos se realizó utilizando una relación a/c de 0,6. Esta elevada relación a/c nos asegura unos morteros de bajas resistencias y alta permeabilidad, es decir condiciones favorables para el ataque por sulfatos. Los morteros de referencia se prepararon con una relación a/c de 0,5. Las propiedades físicas del cemento ZBC (Tabla 2) muestran una buena trabajabilidad a edades tempranas cuando la relación a/c es 0,5. Estos resultados se confirman también tras el estudio realizado en Eslovaquia, país en el que se fabrica industrialmente el cemento ZBC para su utilización en hormigones. Los mayores requerimientos de agua para el fraguado y la mayor superficie específica del cemento ZBC en comparación con el PC pueden tener influencia, aunque despreciable a mayores edades, en las propiedades mecánicas de los morteros. La influencia en el desarrollo resistente es mucho más marcada a edades tempranas, hasta 90 días de curado. El comportamiento mecánico de los morteros ZBC a edades tempranas es comparable al de los morteros de cemento con escorias de horno alto.

La resistencia del mortero ZBC al ataque por sulfatos es considerablemente mayor que la del mortero PC. El incremento de peso del mortero PC conservado en la disolución agresiva de sulfatos (Figuras 1 y 2) muestra claras evidencias de la formación de productos de reacción voluminosos. A consecuencia de esto, se observa un aumento de las fisuras y su propagación debido tanto a procesos expansivos y una disminución de las resistencias y del módulo dinámico de elasticidad durante el ataque con sulfatos. El mortero fabricado con el cemento con zeolita

more old ages on the decline of measured mechanical properties in test conditions used. However, one would take into consideration the slower strength development at early ages. This is caused by the 35 wt.% replacement of portland cement by zeolite. A growth of mechanical properties of ZBC mortar on values comparable to those of PC mortar is achieved after 90 days of test due to pozolanic reaction of zeolite with portland cement. It is necessary to note differences in w/c ratio for the setting of portland cement and zeolite-blended cement (see Tables 1 and 2). The increase in normal consistency values on 33.0% in ZBC compared to 28.5 % in PC is caused by the occurrence of fine-grained zeolite with high specific surface area in portland cement-zeolite blended.

Experiments on sulphate resistance of mortars were done at constant w/c ratio of 0.6 for PC and ZBC mortar due to lower strength and higher permeability of mortars, and thus better conditions for sulphate attack. Mortars of a standard composition are made with w/c ratio of 0.5. Physical properties of ZBC (Table 2) show easy workability at early age of ZBC mortar at w/c of 0.5. This is also confirmed by an experience from industrial manufacture of ZBCs and concrete applications in Slovakia. The higher w/c for setting and specific surface area of ZBC compared to PC may influence mechanical properties of ZBC mortars at old ages but only negligible. The strength development is markedly influenced at early ages – up to 90 – day of exposure at our tests. The mechanical behaviour of ZBC mortars at early ages one would compare with those made with blast-furnace slag portland cement.

The resistance of ZBC mortar against sulphate attack is considerably higher than that of PC mortar. Weight increase of PC mortar (Figures 1 and 2) kept in sulphate solution gives clear evidence of the voluminous reaction products formation. As the consequence of this, crack propagation due to damaging expansion and decline in strength and dynamic modulus of elasticity during a sulphate attack is observed. Mortar made with the zeolite-blended

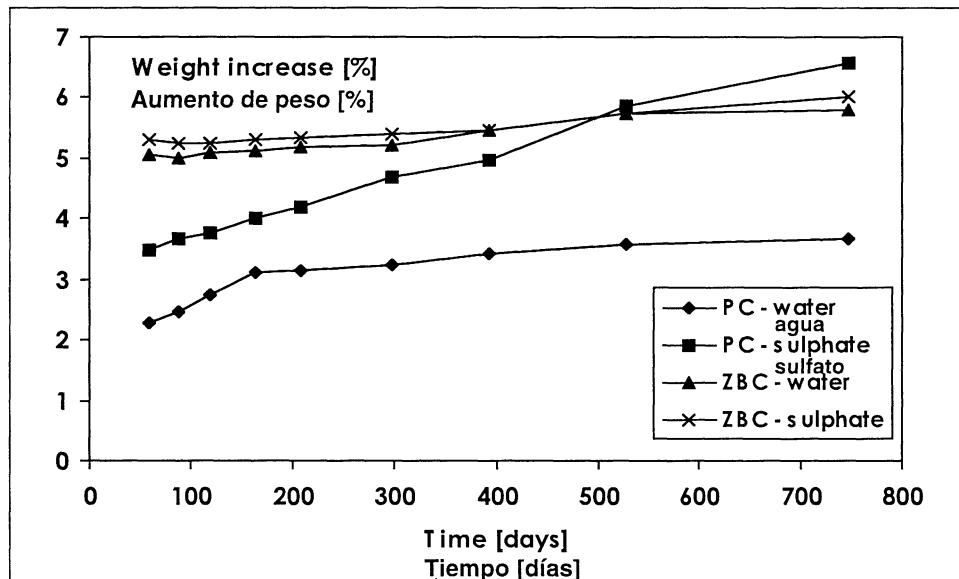


Figura 1.- Incremento de peso en los morteros ($2 \times 2 \times 12$ cm) conservados durante 720 días en agua y disolución de sulfato.
Figure 1.- Weight increase of mortars ($2 \times 2 \times 12$ cm) kept 720 days in water and sulphate solution.

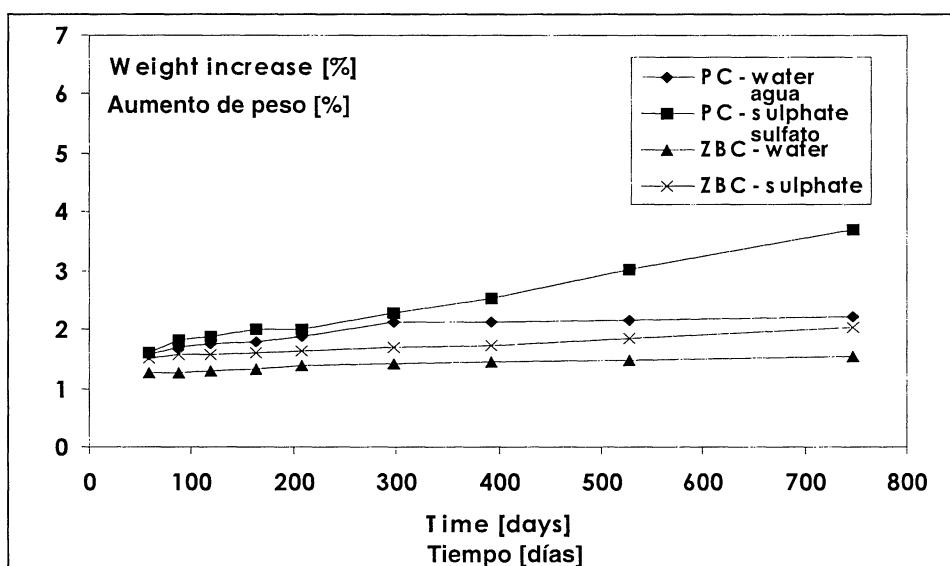


Figura 2.- Incremento de peso en las probetas de $4 \times 4 \times 16$ cm curadas durante 720 días en agua y disolución de sulfato.
Figure 2.- Weight increase of $4 \times 4 \times 16$ cm specimens cured 720 days in water and sulphate solution.

presenta un menor incremento de peso lo que demuestra una menor cantidad de productos de reacción.

El efecto de la permanencia en la disolución de Na_2SO_4 sobre el aumento en el contenido de SO_3 , la estructura de poros, y la expansión de los morteros se muestra en las Tablas 4 y 5, respectivamente. La expansión a 720 días de los morteros PC conservados en la disolución de sulfatos es 11,6 veces mayor que los correspondientes conservados en agua, mientras que en los morteros de morteros ZBC es tan sólo 2,3 veces mayor. Los valores de expansión medidas confirman el aumento de volumen de la fase sólida en los morteros PC conservados en las disoluciones de sulfatos, que conducen a la perdida de integridad de la probeta, mientras que el deterioro en los morteros de ZBC,

cement indicates minor weight increase showing negligible reaction products accumulation.

The effect of the duration of Na_2SO_4 on the increase in the SO_3 content, pore structure, and on the expansion of mortars is reported in Tables 4 and 5, respectively. The 720 days expansion of PC mortar kept in sulphate is 11.6 x higher, and that of ZBC mortar is only 2.3 x higher when compared to water curing. The measured expansion values confirm the growth of solid phase volume in PC mortar in sulphate solution leading to the loss of specimen integrity, whereas deterioration of ZBC mortar due to expansion and

debido a la propagación de las grietas, es mínimo. Según lo esperado, un mayor contenido de SO₃ fijado en la pasta de cemento, conduce a una mayor expansión del mortero. La expansión del mortero PC está relacionada con el crecimiento de productos de reacción de nueva formación y se hacen evidentes por

crack propagation is negligible. As expected, the higher SO₃ content bound in the cement paste, the higher expansion of the mortar. The expansion of PC mortar is related to the overgrowth of newly formed reaction products and is clearly expressed by the content of SO₃ bound in the cement paste either in

TABLA 4/TABLE 4

Composición química y expansión de los morteros después de 720 días de exposición en agua y una disolución de Na₂SO₄ al 5%
(Chemical composition and expansion of mortars after 720 days exposure in water and 5% Na₂SO₄)

Mortero Mortar	Composición química de los morteros (% en peso)/Chemical composition of mortars (wt %)						
PC Agua/Water (4x4x16 cm)	Pérdida al fuego a 1.000 °C <i>Ignition loss to 1.000 °C</i> 6.72 Porción insoluble <i>Insoluble portion</i> 70.60 Porción soluble <i>Soluble portion</i> 22.68 Contenido de óxidos totales en la parte soluble <i>Total oxide content in soluble portion</i> 100.00	Composición de la porción soluble <i>Composition of soluble portion</i> SiO ₂ CaO Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ MgO SO ₃ 4.87 14.49 0.73 1.66 0.23 0.70 Contenido de óxido respecto al cemento <i>Oxide content related to cement binder</i> 21.47 63.88 3.24 7.32 1.01 3.08					
PC 5 % Na ₂ SO ₄	Pérdida al fuego a 1.000 °C <i>Ignition loss to 1.000 °C</i> 7.28 Porción insoluble <i>Insoluble portion</i> 68.80 Porción soluble <i>Soluble portion</i> 23.92 Contenido de óxidos totales en la parte soluble <i>Total oxide content in soluble portion</i> 100.00	Composición de la porción soluble <i>Composition of soluble portion</i> SiO ₂ CaO Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ MgO SO ₃ 4.92 14.38 0.86 1.96 0.24 1.56 Contenido de óxido respecto al cemento <i>Oxide content related to cement binder</i> 20.56 60.13 3.60 8.19 1.00 6.52					
ZBC Agua/Water (4x4x16 cm)	Pérdida al fuego a 1.000 °C <i>Ignition loss to 1.000 °C</i> 5.26 Porción insoluble <i>Insoluble portion</i> 81.40 Porción soluble <i>Soluble portion</i> 13.34 Contenido de óxidos totales en la parte soluble <i>Total oxide content in soluble portion</i> 100.00	Composición de la porción soluble <i>Composition of soluble portion</i> SiO ₂ CaO Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ MgO SO ₃ 4.51 5.62 0.93 1.40 0.37 0.51 Contenido de óxido respecto al cemento <i>Oxide content related to cement binder</i> 33.82 42.10 6.98 10.50 2.78 3.82					
ZBC 5 % Na ₂ SO ₄	Pérdida al fuego a 1.000 °C <i>Ignition loss to 1.000 °C</i> 5.07 Porción insoluble <i>Insoluble portion</i> 81.10 Porción soluble <i>Soluble portion</i> 13.83 Contenido de óxidos totales en la parte soluble <i>Total oxide content in soluble portion</i> 100.00	Composición de la porción soluble <i>Composition of soluble portion</i> SiO ₂ CaO Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ MgO SO ₃ 4.69 5.74 0.96 1.44 0.34 0.67 Contenido de óxido respecto al cemento <i>Oxide content related to cement binder</i> 33.90 41.50 6.94 10.41 2.45 4.80					
Expansión Expansion (2x2x12 cm) %	Mortero PC (a/c = 0,6)/PC mortar(w/c = 0.6)	Mortero ZBC (a/c = 0,6) <i>ZBC mortar (w/c = 0.6)</i>					
	Agua/Water	Na ₂ SO ₄	Aqua/Water	Na ₂ SO ₄			
	+ 0.8362	+ 9.3296	+ 0.3274	+ 0.6580			

TABLA 5/TABLE 5

Radio medio de poro y porosidad total de los morteros
(Changes in pore median radius and total porosity of mortars in time)

Mortero <i>Mortar</i> (4x4x16 cm) a/c = 0,6 w/c = 0.6	Curado <i>Curing</i>	Radio medio de poro (nm) <i>Pore median radius (nm)</i>				Porosidad total (%) <i>Total porosity (%)</i>			
		Tiempo de exposición (días) <i>Exposure time (days)</i>				Tiempo de exposición (días) <i>Exposure time (days)</i>			
		28	90	365	720	28	90	365	720
PC	Agua <i>Water</i>	54.4	43.5	35.6	31.0	12.3	10.5	8.8	8.4
	Na ₂ SO ₄	54.4	37.7	34.9	41.9	12.3	10.6	10.1	11.6
ZBC	Agua <i>Water</i>	32.6	25.5	23.6	24.4	14.4	13.1	11.7	11.7
	Na ₂ SO ₄	32.6	25.3	24.7	22.7	14.4	12.1	11.3	11.4

el contenido de SO₃ fijado en la pasta de cemento, tanto en agua como en el medio de sulfatos. El contenido de SO₃ fijado difiere en un 3,44% del mortero PC, y tan sólo en un 0,98% del mortero de ZBC. Todo ello demuestra una alta influencia de la zeolita en la mejora de las resistencias al ataque de los sulfatos en el cemento. Se aprecia una disminución tanto del radio medio de los poros como de la porosidad total de ambos morteros conservados en agua, así como en los morteros de ZBC conservados en la disolución de Na₂SO₄ al 5%. El radio medio de poro a los 720 días y la porosidad total del mortero de PC, en relación con la pérdida a fuego y el aumento del contenido en SO₃, tienden a incrementarse tras un año de exposición. Todo ello confirma el efecto negativo de la solución sulfatada en la estructura porosa (en absoluta conexión con la propagación de las grietas debida a la expansión extrema y la desintegración de las muestras de mortero PC). El mortero de ZBC muestra un comportamiento totalmente distinto, y se confirma su alta resistencia al ataque de los sulfatos.

El estudio por difracción de rayos X, muestra un desarrollo diferente en la composición de fases en los morteros PC y ZBC. Como se muestra en la Figura 3, el mortero PC conservado en agua se caracteriza por un alto contenido en Ca(OH)₂. Al exponerlo a una disolución de sulfatos el Ca(OH)₂ se consume parcialmente, formándose yeso, CsH₂, lo que causa la rotura de la probeta. Sin embargo, no se identifica con claridad la presencia de ettringita. Aparece una única línea de difracción de baja intensidad a 2,7 Å que podría indicar la presencia de ettringita en los morteros de PC conservados durante 720 días en una disolución de sulfato sódico, sin embargo las otras líneas de difracción características situadas en 9,8 Å y 5,6 Å no se observan. En los morteros de ZBC no se identifica la presencia de Ca(OH)₂, ello es debido a la reacción puzolánica de la zeolita con dicho Ca(OH)₂. Como era

water or in sulphate. The content of bound SO₃ differs by 3.44% in PC mortar, and only by 0.98% in ZBC mortar. This gives the evidence on highly-positive influence of zeolite on improving PC resistance to sulphate attack. Pore median radius and total porosity of both mortars kept in water, and those of ZBC mortar maintained in 5% Na₂SO₄ solution are decreasing. The 720 days pore median radius and total porosity of PC mortar, in accordance with ignition loss and SO₃ content growths are tending to increase after a year exposure. This confirms detrimental effect of sulphate solution on the pore structure-it's coarsening connected with crack propagation due to extreme expansion, and disintegration of the PC mortar specimens. The ZBC mortar shows a quite inverse behaviour. The high sulphate resistance of ZBC mortar is clearly confirmed.

X-ray diffraction study shows different phase composition development in PC and ZBC mortar. As seen in Figure 3, the PC mortar kept in water is characterised by a high content of Ca(OH)₂. When exposed to sulphate solution, Ca(OH)₂ is partially consumed forming voluminous CsH₂ causing damaging cracking of the specimen. Ettringite is not clearly identified. The only diffraction line of slight intensity at 2.7 Å indicating ettringite is found in PC mortar kept 720 days in sulphate solution. However, decisive diffractions at 9.8 Å and 5.6 Å are missing. No evidence of Ca(OH)₂ content is found in ZBC mortar. This is contributed to pozzolanic reaction of zeolite with Ca(OH)₂. As expected, no free Ca(OH)₂ disposable

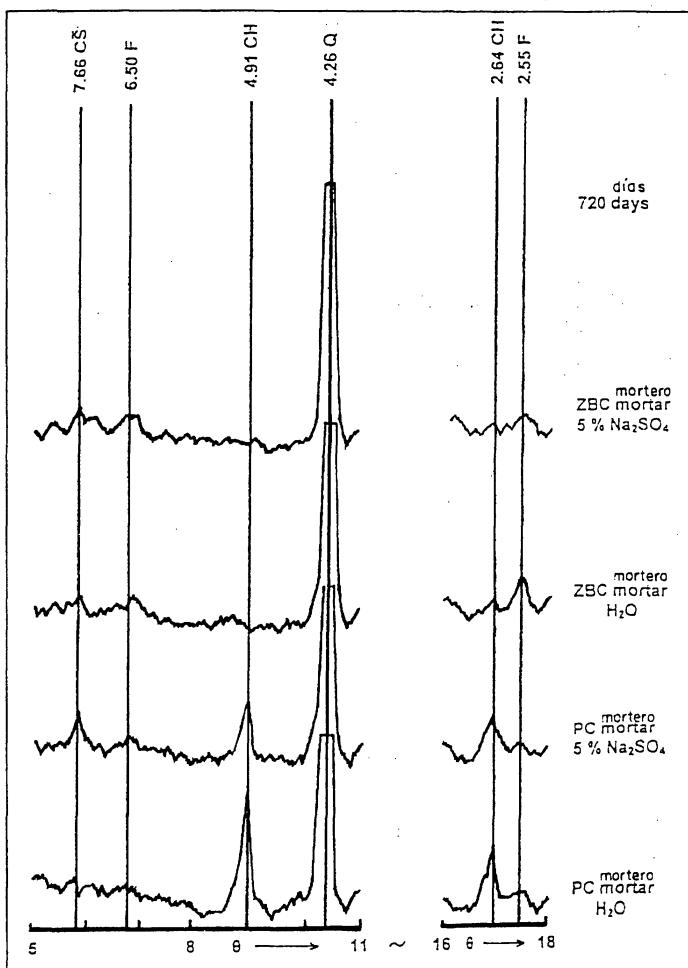


Figura 3.- Muestras DRX de probetas de mortero conservadas en agua a 720 días y solución del 5% de Na_2SO_4 .
Figure 3.- XRD patterns of mortar specimens cured 720 days in water and 5% Na_2SO_4 solution.

de esperar no se ha encontrado $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libre disponible para la reacción con los iones SO_4^{2-} , así como cantidades despreciables de CsH_2 , ni peligro de rotura o disminución de las resistencias en los mortero ZBC conservados en disolución de sulfato.

4. FABRICACIÓN Y APLICACIÓN

La producción de zeolita mezclada con cementos (CEM II/B-P 32.5 R y CEM IV/B 32.5) con un contenido en zeolita entre el 21-35% (como media 30-35%) y el 36-55% (como media 45-50%) se inició en la planta de cementos ZEOCEM en Bystre (Eslovaquia), en el año 2001. Su utilización varía según las condiciones de aplicación pero se utiliza -sobre todo como un cemento alternativo al portland- en aquellos hormigones expuestos a ambientes agresivos.

5. CONCLUSIONES

Los cementos con zeolita, en una mezcla: 60,82 % en peso de clínker, 35,09% de zeolita y 4,09 % de yeso,

for the reaction with SO_4^{2-} ions, negligible amount of CsH_2 , and no dangerous cracking and decline in strength of ZBC mortar due to zeolite use are found.

4. MANUFACTURE AND APPLICATION

The production of two zeolite-blended cements (CEM II/B-P 32.5 R and CEM IV/B 32.5) with zeolite content between 21-35% (in average 30-35%) and 36-55% (in average 45-50%) was started in ZEOCEM, a.s. cement plant, Bystre (Slovakia) in 2001. Their use varies according to application conditions but mainly act as alternative cements to Portland cement in concrete exposed to aggressive underground environment.

5. CONCLUSIONS

Zeolite-blended cement containing 60.82 wt.% of PC clinker 35.09 wt. % of zeolite and 4.09 wt.% of gypsum

tienen, en principio, las mismas prestaciones en estado fresco y endurecido que el cemento portland ordinario. La resistencia a los sulfatos de los cementos con zeolita es marcadamente superior a la del cemento portland. Las propiedades del cemento con zeolita y su mayor resistencia al ataque por sulfatos, si se compara con el cemento portland, ofrece unas perspectivas muy prometedoras en cuanto a su aplicación en el futuro.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer su apoyo y colaboración a la "Slovak Grant Agency (grant nº 2/3036/23).

has, in principle, the same important engineering properties in the fresh and hardened state than ordinary Portland cement. The sulphate resistance of zeolite - blended cement is markedly higher than that of Portland cement. Similar civil engineering properties of zeolite - blended cement and its improved sulphate resistance relative to Portland cement give promising perspective for application uses of cement-zeolite materials in the future.

6. ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Slovak Grant Agency (grant nº 2/3036/23) for support of this work.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) G. M. Idorn: Expansive mechanism of concrete. Cement and Concrete Research, Vol. 22, nº 6 (1992), pp. 1039-1040
- (2) J. Skalny, J. Marchand: Sulphate attack on concrete revisited. Proceedings of Kurdowski. Symposium on Science of Cement and Concrete, Kraków, june 20-21 (2001) (Edited by W. Kurdowski and M. Gawlicki, Wydawnictwo Naukowe, Akapit), pp.171-188
- (3) J. Jambor: The influence of concentration and time exposure on the sulphate corrosion of cement and concretes (in Slovak). Staveb. Casopis, Vol. 24, nº 1 (1976), pp. 777-791
- (4) C. D. Lawrence: The influence of binder type on sulphate resistance. Cement and Concrete Research, Vol. 25, nº 6 (1992), pp. 1047-1058
- (5) C. D. Lawrence: Mortar expansion due to delayed ettringite formation-effect of curing period and temperature. Cement and Concrete Research, Vol. 25, nº 4 (1995), pp. 903-914
- (6) B. Drzaj, S. Hocevar, M. Slokan, A. Zajz: Kinetics and mechanism reaction in the zeolithic tuff-CaO-H₂O system at increased temperature. Cement and Concrete Research, Vol. 3, nº 8 (1973), pp.711-720
- (7) R. Sersale, G. Frigione: Portland-zeolite cement for minimising alkali-aggregate expansion. Cement and Concrete Research, Vol. 17, nº 2 (1987), pp. 404-410
- (8) Feng, Nai-Qian; Li, Gui-Zhi. and Zhang, Xuan-Wu.: High-strength and flowing concrete with a zeolithic mineral admixture. Cement and Concrete Aggregates, Vol.12, nº 1 (1990), pp. 61-69

* * *

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

ESPECIAL 50 ANIVERSARIO

Con motivo del cincuentenario de la revista **Materiales de Construcción** se preparó en el 2001 un número doble (nºs 263-264) conmemorativo, con artículos originales y de elevada calidad científica, elaborados por los principales investigadores nacionales y extranjeros en el campo de los materiales de construcción. Este número especial está compuesto de 15 artículos bilingües, y sus temáticas recogen aspectos tan variados, dentro del marco de los materiales de construcción, como la fabricación de cementos alternativos, diseño de hormigones más durables, durabilidad y comportamiento de materiales, Patrimonio Histórico, vitrocerámicos, etc.

El actual Comité de Redacción de la Revista **Materiales de Construcción** quería de esta forma rendir un homenaje a todas las personas que, de una u otra manera, han trabajado y colaborado, durante estas cinco décadas, a que **Materiales de Construcción** haya tenido una vida tan destacada y prolongada.

La composición de este número extraordinario es:

- Cincuenta años de la revista "Últimos avances en materiales de construcción" (Fiftieth anniversary of the journal "Últimos avances en materiales de construcción"), Prof. J. Calleja
- Objetividad en la cita de las referencias (Objectivity in citing references), Prof. A. Neville
- Diseño de hormigón durable (Designing concrete for durability), A.J. Boyd, S. Mindess, J. Skalny
- Hacia la fibra de carbono en la construcción (Towards the carbon fibers in the building industry), A. Miravete
- Empleo de los materiales secundarios como materia prima de nuevos tipos de cementos (Secondary raw materials for synthesising new kind of cements), S. Goñi, A. Guerrero, M.A. Macías, R. Peña, E. Fernández
- Clasificación de clíkeres basándose en sus elementos traza. Aplicación a clíkeres españoles (Trace elements based on classification on clinkers. Application to spanish clinkers), F.D. Tamás, J. Abonyi, F. Puertas
- Nuevas técnicas electroquímicas avanzadas para la medida in-situ de la corrosión en hormigón armado (New advanced electrochemical techniques for on site measurements of reinforcement corrosion), C. Andrade, I. Martínez, C. Alonso, F. Fullea
- Formación de taumasita mediante la deposición de SO₂ atmosférico (Thaumasite formation in hydraulic mortars by atmospheric SO₂ deposition), M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, S. Martínez-Ramírez, A. Palomo, C. Sabbioni, G. Zappia, C. Riontino, K. Van Valen, E.E. Toumbakari
- Carbonatación de pastas de cemento aluminato de calcio (Carbonation of calcium aluminate cement pastes), L. Fernández-Carrasco, F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez
- Reactividad y expansión de las escorias de acería de horno de arco eléctrico en relación con sus aplicaciones en la construcción (Reactivity and expansion of electric arc furnace slag in their application in construction), E. Vázquez, M. Barra
- Viabilidad de utilización de materiales de desecho procedentes de productos cerámicos en prefabricados de hormigón (Viability of utilization of waste materials from ceramic products in precast concretes), M.I. Sánchez de Rojas, F.P. Marín, M. Frías, J. Rivera
- Procesos de alteración asociados al contenido de minerales arcillosos en materiales pétreos (Role of clay constituents in stone decay processes), F. Veniale, M. Setti, C. Rodríguez-Navarro, S. Lodola
- Evaluación del comportamiento expansivo de las rocas y su interés en conservación (Swelling behaviour of stones and its interest in conservation. An appraisal), J. Delgado Rodríguez
- Residuos para la producción de vidrios y vitrocerámicos (Wastes based glasses and glass-ceramics), L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti
- La estructura de vidrios de aluminio-silicato y de granito para la fabricación de materiales de construcción vitrocerámicos de tipo petrúrgico (Structure of aluminosilicate melts produced from granite rocks for the manufacturing of petrurgical glass-ceramics construction materials), A.G. Simakin, T.P. Salova, M. Romero, J.M. Rincón

Venta de ejemplares: Distribución de Publicaciones
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)
Serrano Galvache s/n, 28033 Madrid
Tfno: 91 3020440, Fax: 91 3020700