

Cementos puzolánicos de mayor resistencia al ataque de aguas seleníticas que los cementos portland de elevada resistencia a las mismas, y viceversa

Puzzolanic cements of greater resistance at the attack of selenitic waters than the high sulfate resistance portland cements, and viceverse ()*

REFAEL TALERO
IETcc/CSIC

Serrano Galvache s/n 28033 - Madrid/España

Fecha de Recepción: 14-VII-87

RESUMEN

Este trabajo confirman las predicciones de vida útil dadas por Kalousek y colaboradores, para los cementos portland de elevada resistencia al ataque de los iones sulfato (tipo V, USA), sometidos a un severo ataque selenítico.

Se ensayaron dos cementos portland de elevada resistencia al ataque del yeso, mediante el ensayo de Le Chatelier-Anstett. Sus tortas correspondientes se destruyeron a la edad de tres años, habiéndose detectado en las mismas la presencia de thaumasita por DRX.

Asimismo se confirmó la imposibilidad y posibilidad de formación de thaumasita en tortas de cementos puzolánicos, los cuales tenían, o no, respectivamente, una adecuada cantidad de puzolana (diatomita) para tales fines.

SUMMARY

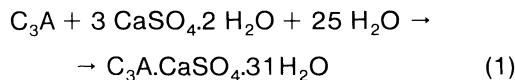
This work confirms the certainty of the predictions of useful service given by Kalousek and al. for the sulphate resistant portland cements (type V, USA), subject to severe selenitic attack.

Two sulphate resistant portland cements, were tested by means of the Le Chatelier Anstett method. The tarts were destroyed at ages of three years, having detected in them the presence of thaumasite by XRD.

Even so, the impossibility and possibility thaumasite formation was confirmed in pozzolanic cements tarts, which either had or did not have adequate amount of pozzolana (diatomite) for such purpose.

I. INTRODUCCION

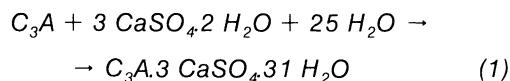
La durabilidad de las estructuras de hormigón es de capital importancia, y el ataque sulfático es una de las formas más conocidas de deterioración del mismo. Como se sabe, verifícase preferentemente dicho ataque sulfático a través del C₃A del cemento portland, para formar ettringita expansiva.



Tal ataque se trató de dificultar mediante la creación de los cementos portland de elevada resistencia al ataque de los iones sulfato, como son los cementos de contenido de C₃A bajo o escaso, y generalmente menor del

I. INTRODUCTION

Durability of concrete structures is of the utmost importance and sulphate attack is one most well forms of concrete deterioration. As it is known, it is verified preferably through the C₃A portland cement concrete to forms expansive ettringite,

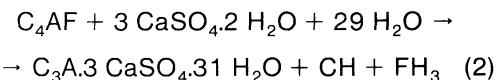


Such nocive effect was treated to elude that by means of creation sulphate resistant portland cements, as are the cements C₃A small content and generally less 5 %. For that reason, although the bibliography that is written at

(*) Presentado al "8.º Congreso Internacional de Química do Cemento", Rio de Janeiro, Brasil, 22-27 Septiembre 1986.

5,0 %. Por lo tanto, si bien la bibliografía existente sobre el ataque sulfático al C₃A es muy abundante, no lo es tanto aquella que trata de la posible deterioración de pastas, morteros u hormigones de tales tipos de cementos de elevada resistencia sulfática, pues sólo se sabe generalmente que:

- 1.º El C₄AF también puede ser atacado por los sulfatos aunque más lentamente que el C₃A.



- 2.º H. Kühl clasifica a las sales complejas del ion Fe³⁺ también en dos tipos, como las del ion Al³⁺: C₃F.3 CaSO₄.31 H₂O y C₃F.CaSO₄.12 H₂O (3), respectivamente, ambos simbolizados por SFCH.

Esto, unido a:

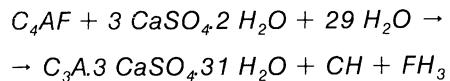
- el grave problema de terrenos seleníticos que muchos países mediterráneos poseen, y
- a las correspondientes investigaciones llevadas a cabo por Kalousek y cols. (4), en las que confirma que las esperanzas de vida de determinados hormigones de cemento tipo V USA son menores de 50 años, merced al ataque severo de los mismo por 2,1 % Na₂SO₄ sin aportar la causa intrínseca verdadera de su deterioro, ha justificado la realización de este trabajo al objeto de:
 - reproducir, en su fundamento, los hechos preconizados por Kalousek y cols. (4),
 - demostrar que los mismos se pudieron originar a través de la pasta cementante de tales hormigones y, más concretamente, a través del C₄AF,
 - averiguar las causas reales de la nocividad de dicho ataque, o compuestos cristalinos resultantes del mismo, y
 - tratar de remediarlas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

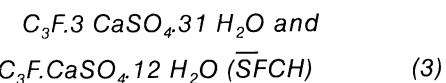
Teniendo en cuenta que el método de ensayo de Le Chatellier-Anstett, L-A (5) es, prácticamente, el más severo de todos los que

present about sulphate attack at the C₃A, is very abundant, it is not the same for the sulphate attack C₄AF and deterioration possible of the concretes of sulphate resistant portland cement, because it only is a generally form:

1. *The C₄AF also can be attacked for sulphates, however more slowly than the C₃A (2),*



2. *H. Kühl classified the complex salts of Fe³⁺ ion two types, in the same forms of Al³⁺ ion:*



All that connected,

- *with serious problem of gypsiferous terrains that have much mediterranean regions, and*
- *the publication of Kalousek et al. (4), where they confirms that concretes made with Type V and II portland cements showed life expectancies of less than 50 years and that limitations on C₃A and C₄AF contents are not the ultimate answer to the problem of sulphate attack; and that by means of severe attack with Na₂SO₄, 2,1 %, didn't give the intrinsic cause of their damage, that has justified the realization of this work, with this purpose:*
- *to reproduce, in their foundation, the acts preconized by Kalousek et al.*
- *to demonstrate that the same facts could be originated by means of cement paste of these concretes, and more concretely, by means of C₄AF,*
- *to investigate the certain causes of the nocivity of that attack, or crystalline compounds resulting of this attack, and*
- *to treat to remedy that.*

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Taking into consideration the fact Le Chatellier-Anstett, L-A, test (5), is practically the more severe of all there are to measure the grade of

existen para medir el grado de resistencia sulfática de un cemento, se utilizó el mismo:

- por su condición de acelerado,
- porque en determinadas ocasiones pueden llegar a reproducirse en la realidad sus condiciones muy severas de hidratación selenítosa; por ejemplo, en túneles de trasvases de agua o conducciones subterráneas o aéreas de agua, ambos en terrenos yesíferos, y
- para tratar de confirmar de hecho que, en su caso, la deterioración de hormigones confeccionados con cementos portland de elevada resistencia sulfática puede provenir del ataque selenítoso a su pasta cementante.

Por lo tanto, se ensayaron mediante el método L-A, dos cementos tipo V, PY-4 y PY-6, y cuatro de mezcla con puzolana D(diatomita), PY-4/D 80/20 (80 %, en peso, PY-4 + 20 %, en peso, puzolana D), PY-4/D 70/30 (70 %, en peso, PY-4 + 30 %, en peso, puzolana D), PY-6/D 80/20 y PY-6/D 70/30 (véase la Tabla 1).

No obstante, antes de proceder al ensayo de los mismos mediante el método de L-A se trató de ver si el cemento PY-6, 79,43 % C₃S, y la puzolana D, tanto juntos como separados, eran capaces de originar ettringita y/o thaumasita y/o SSCH y/o SFCH, en un medio portlandítico y selenítoso apropiados, así como también la posibilidad de su permanencia respectiva en dicho medio hasta la edad de 730 días y en su estudio semi-cuantitativo correspondiente por DRX. Para ello se les ensayó conforme indica expresamente el ensayo de Fratini (6) aunque con un exceso notable de yeso o "Fratini Selenítoso", habiendo sido la dosificación de materiales de cada uno de ellos la reflejada en la Tabla 2.

TABLE 1
Chemical and Potential Mineral Composition

M a t e r i a l s	Chemical Composition , Wt. %										Potential Mineral Com - position Wt.% (Bogue)			
	Ignit. Loss	Insol. Res.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ A ₇
Cement PY - 4	1,64	0,43	22,10	1,98	4,46	65,59	0,83	0,15	0,05	2,78	58,19	19,46	—	11,75
Cement PY - 6	1,11	0,15	21,70	1,52	4,11	67,97	0,42	0,43	0,20	2,34	79,43	2,29	—	10,19
Pozzolana D (diatomite)	0,23	0,42	91,81	1,91	2,39	1,23	0,38	1,50	0,12	—				
G y p s u m	0,26	0,04	—	—	32,54	0,36	0,02	0,01	45,87					

A las edades de 1, 7, 14, 21, 28, 60, 90, 270 y 730 días, se tomó muestra de la fase sólida de cada una de las mezclas-conglomerantes de la Tabla 2 y se procedió para su examen por DRX.

Como es sabido, si el contenido de $\text{SO}_4\text{Ca}_2\text{H}_2\text{O}$ de una torta del método de L-A es del 33,33 % ó 15,50 % de SO_3 en los ensayos previos anteriores se trató de horquillar dicho contenido mediante los contenidos del 7,0 % y 21,0 % de SO_3 , respectivamente, ya que lo que ocurría en cada torta habrá de estar comprendido necesariamente entre lo formado en las mezclas-conglomerantes del 7,0 % y 21,0 % de SO_3 correspondientes de este ensayo previo.

Igualmente de las tortas L-A deterioradas se realizó un examen por DRX con idéntico fin anterior.

Para realizar los análisis por DRX se ha utilizado un equipo automático con un Software analítico con mini-ordenador Digital PDP 11/24.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales obtenidos se encuentran en las Tablas 3 y 4, Fig. 1, en las Fotos 1 y 2 y en los gráficos DRX 1, 2 y 3.

TABLE 2
Materials Dosification
"Gypsiferous Fratini" Test

	PY-6	PY-6/D 70/30	PUZ D			
SO_3 Conglomerant -Mixture						
	7,0%	21,0%	7,0%	21,0%	7,0%	21,0%
Cement(g)	17,86	11,43	14,08	9,01	—	—
Pozzolana D(g)	—	—	3,52	2,25	4,78	3,09
Gypsum (g)	2,14	8,57	2,40	8,74	3,01	9,03
$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$						
Ca(OH)_2	—	—	—	—	12,21	7,88
TOTAL (g)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
H_2O d.(cc)	100	100	100	100	100	100

At the ages of 1, 7, 14, 21, 28, 60, 90, 270 and 730 days, were seized sample of solid phase of each of the conglomerant-mixtures of the Table 2, and it was proceeded at their examination by XRD.

As it is known, the content $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ of a tart of L-A method is 33,33 % in wt., or 15,50 % SO_3 , for this reason in the ultimate previous tests was pitchforked that content by means of the contents of 7,0 % and 21,0 % SO_3 , respectively, because all that occurs at each tart it will have necessarily formed in the conglomerant-mixtures inter 7,0 % and 21,0 % SO_3 correspondents, in this previous test.

Equally for the damaged L-A tarts was realized a examination by XRD with the same objective.

To realize the analysis by XRD it has been employed a automatic equip with an analytic Software with small-orderer DIGITAL PDP 11/24.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental results obtained are in the Tables 3 and 4, Figs. 1 a) and b), Photos. 1 and 2 and in the Graphics 1, 2 and 3.

TABLE 3
Fratini Test

Liquid Phase Contents (mM/l)	Age (days)	Cements			
		PY-4/D 80/20	PY-4/D 70/30	PY-6/D 80/20	PY-6/D 70/30
OH^-	7	49,37	44,61	47,41	45,01
	28	16,74	6,00	27,14	11,88
CaO	7	17,50	16,50	16,25	14,87
	28	1,55	1,43	2,25	1,80

TABLE 4
Le Chatelier-Anstett Test

Age (days)	Expansión, $\Delta \emptyset$ (%)					
	PY-4		PY-6		PY-4/D	
	80/20	70/30	80/20	70/30		
28	0,13	0,75	0,25	0,25	0,37	0,25
90	0,25	1,20	0,25	0,25	0,44	0,25
365	1,00	3,49	0,50	0,25	0,62	0,37
1095	10,43	22,88	0,80	0,55	11,22	0,63
1460	38,67	52,25	0,85	0,60	17,23	0,70

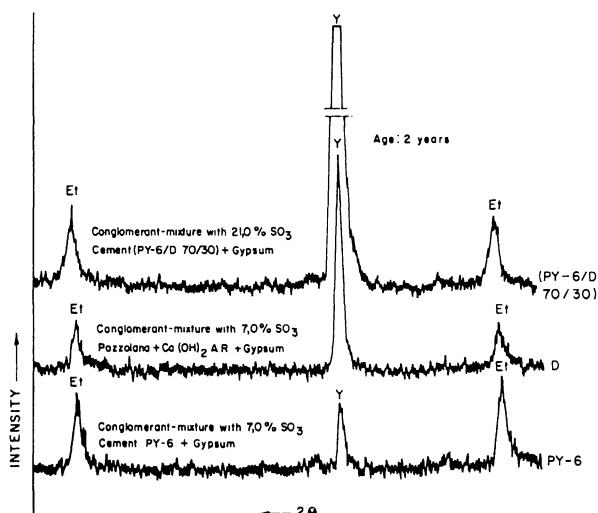


Gráfico 1

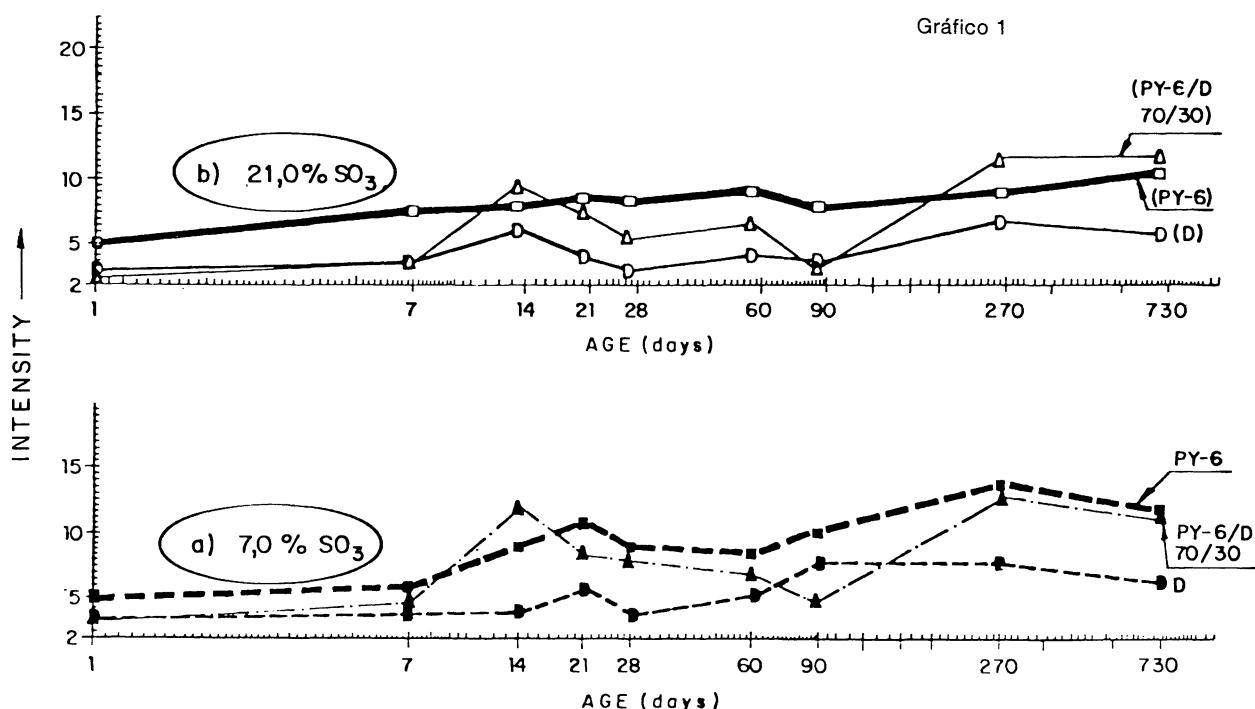


Fig. 1.—Semi-cuantitative analysis of different cements. "Gypsipherous Fratini" test.

III.1. Fratini Selenitoso

La Fig. 1 a) y b) confirma que en el ensayo de Fratini con yeso o "Fratini selenitoso", prácticamente exento de CO_2 durante los 730 días de su duración, se forma solamente ettringita en todos los casos, la cual se mantiene a lo largo de todo el ensayo, tanto con 7,0 % como con 21,0 % de SO_3 , puesto que ha existido contenido de yeso y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintético o R.A., necesarios y suficientes, para su mantenimiento. Por otra parte está demostrado que aquellos cementos portland que, mediante el cálculo de Bogue no poseen C_3A , prácticamente suelen tener del 0 % al 2 % de C_3A , en cuyo caso más desfavorable,

III.1. "Gypsipherous Fratini"

The Figs. 1 a) and b), confirm that in the "Gypsipherous Fratini", practically without CO_2 during 730 days, ettringite is formed only, in all cases, it is supported during all test, in the 7,0 % SO_3 case and in the 21,0 SO_3 case, since it has had quantity of gypsum and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ synt., or A.R., necessary and sufficient for its maintenance. It is demonstrated that with those portland cements that by means of Bogue calculation have not C_3A , practically have of 0 % at 2 % C_3A , in the case most unfavourable 2 % C_3A , would necessitate by calculations 1,84 % SO_3 to pass at ettringite, for this in both cases of 7,0 % and 21,0 % SO_3 , have sufficient

2 % C₃A, necesitaría un 1,78 % de SO₃ para pasar a ettringita, por lo que en ambos casos del 7,0 % y 21,0 % de SO₃, hay yeso suficiente para la formación y permanencia de la misma durante todo el ensayo y aún a edades posteriores, puesto que el hermetismo del ensayo de Fratini al impedir la carbonatación

gypsum fot the formation and permanency the same of the originated strong during all test and yet at advance ages, since the hermetic of the recipient of gypsiferous Fratini (avoiding the permanent carbonation of the synthetical or A.R. Ca(OH)₂], permitted it. For this cause must not estrange the formation of ettringite of

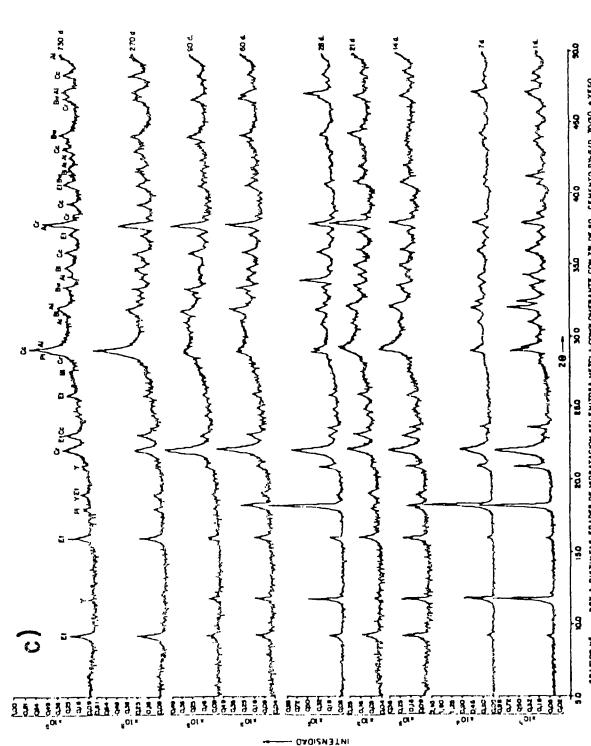
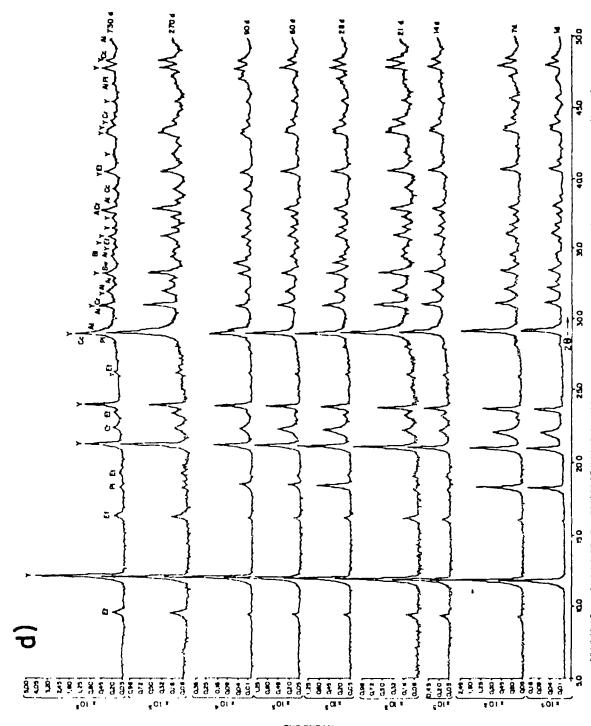
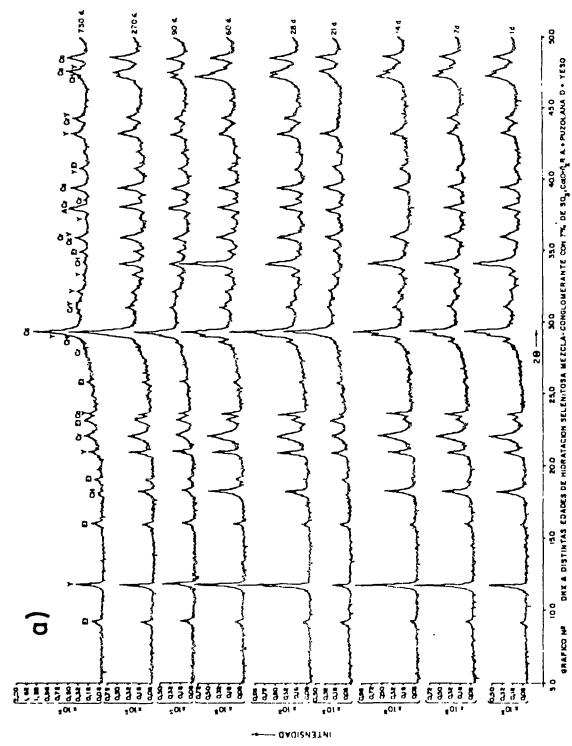
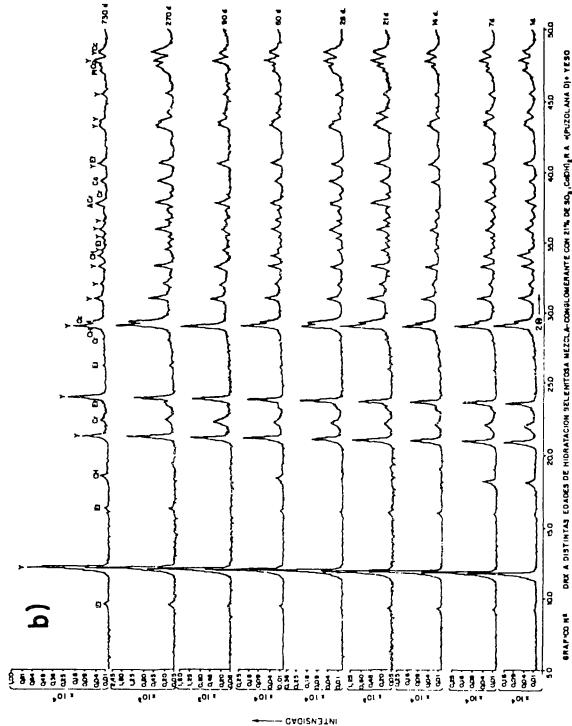


Gráfico 2

del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintético o R.A., se lo permite. Por ello no debe extrañar la formación de ettringita de distinto origen y etiología, la cual ha de provenir:

- en el caso del cemento PY-6:
 - o bien de su muy escaso contenido posible $\text{C}_3\text{A} \approx 1,0\%$, hecho improbable,
 - o bien del C_4AF —véase gráfico 2, y en particular el segundo máximo de la Fig. 1 a) y b)—,
 - o bien de ambos anteriores a una misma o distinta edad;
- en el caso de la puzolana D, de su escaso contenido de Al_2O_3 , más bien en forma de "Alúmina reactiva", y
- en el caso de cemento PY-6/D 70/30, de las fracciones respectivas de ambos PY-6 y D.

Por otra parte, de la forma sinusoidal y ascendente de la curva del PY-6 con 7,0 % de SO_3 se desprende el hecho de que, pese a haberse formado la mayor parte de la ettringita a la edad de 21 días, la misma no ha debido alcanzar aún su totalidad, lo cual se va consiguiendo al parecer algo más lentamente, conforme transcurre el ensayo, sin poderse precisar para entonces si de origen C_3A residual, si de C_4AF o si de ambos a un mismo tiempo, pudiéndose decir con mayor razón aún otro tanto, en el caso del 21,0 % de los SO_3 , donde la ascensión es clara y manifiesta. Por todo lo cual se puede decir con fundamento y de una forma aproximada, que la cantidad de ettringita se ha duplicado desde el principio 1 día al fin del ensayo, 730 días, y potencialmente más aún en el caso del 21,0 % de SO_3 que en el caso del 7,0 % de SO_3 , pues en el supuesto teórico probable de que el contenido de C_3A del cemento PY-6 fuera el 1,0 %, por estequiometría la cantidad de ettringita que se formaría por 1 g de C_3A sería 4,55 g, en el caso del 7,0 % de SO_3 y 4,45 g en el caso de 21,0 % de SO_3 ; de aquí la escasa diferencia de intensidad de pico de las ettringitas respectivas a la edad de 730 días en ambos casos del 7,0 % y 21 % de SO_3 —Fig. 1 a) y b)—.

Por el contrario, y en el caso de la puzolana D, el retraso de 7 días mostrado en la aparición del primer máximo de ettringita, en el caso del 7,0 % de SO_3 , respecto al correspondiente al 21,0 % de SO_3 , se puede deber al hecho de que tanto la mayor presencia de la misma, como las mejores condiciones de pH del medio (el pH de una disolución saturada de sulfato cálcico 0,12 % SO_3 es 6,3, y puede

different origins and etiologies, that must come:

- *In the case of cement PY-6,*
 - *or well of it small possible of C_3A 1,0 %, cause improbable enough,*
 - *orwell of Al ion of the C_4AF , Graphics 1 and 2,*
 - *or well of both a same or different age,*
- *in the case of the pozzolana D, of its small content of Al_2O_3 , more in form of reactive alumine, and*
- *in the case of cement PY-6/D 70/30, of the respective fractions of PY-6 and D.*

On the other hand the sinusoidal and ascendent form curve of PY-6 with 7,0 % SO_3 , is deduced that in spite of having been formed the greatest part of ettringite at the age of 21 days which still has not must be obtained the totality it seems that this is lagged something more slowly according to progress the test it can not be precised if is of residual C_3A origin (improbable fact) or origin C_4AF (more probable fact). The same can be said, still with more reason in the case of 21,0 % SO_3 where the ascension is clear. For this reason it can be said with foundation and the a forme approximate, that the amount of ettringite have been duplied from start, 1 day, to end, 730 days, more yet and potentially in the case 21,0 % SO_3 that in the case 7,0 % SO_3 , then in the theoretic supposition that the C_3A content of PY-6 cement was 1,0 %, by calculations the quality of ettringite that would be formed by 1 g C_3A would be 4,55 g, in the case 7,0 % SO_3 , and 4,54 g in the case 21,0 % SO_3 , for this reason the small difference of intensity pick of the respective ettringite at the time of 730 days, in both cases, 7,0 % and 21,0 % SO_3 , Figs. 1 a) and b).

Un the contrary and in case of the pozzolana D the delay of 7 days showed in the appearance of the first maximum of ettringite in the case 7,0 % SO_3 , in relation with the of 21,0 % SO_3 , it can be for the fact that so the greatest presence of pozzolana D as the best conditions of pH of medium (the pH of one saturated CaSO_4 solution, 0,12 % SO_3 , is 6,3, and must be performed by more time with

mantenerse durante más tiempo con 21,0 % de SO₃ que con 7,0 % de SO₃) deben facilitar el que los geles tobermoríticos de neoformación y origen puzolana D (no detectables por DRX, Gráfico 2) (8), pueden formarse, quizás, antes en el primer caso, 7,0 %, que en el segundo, 21,0 %, dificultando así antes el trasiego iónico, y retrasando de este modo la formación del total respectivo de ettringita que de dicha puzolana se deriva. Además, el haberse repetido este hecho en el caso del cemento PY-6/D 70/30 con 7,0 % y 21,0 % de SO₃, respectivamente, amplía quizás la posibilidad apuntada del probable comportamiento específico de cada tipo de gel tobermorítico de la puzolana D en cada caso; pues aunque en tales casos citados, cemento PY-6/D 70/30 con 7,0 % y 21,0 % de SO₃, dichos geles tobermoríticos respectivos fueran exactamente iguales a cuando la puzolana D estuvo sola, lo que ya no sería igual es la cantidad total de ettringita formada correspondiente, la cual sería lógicamente mayor, respectivamente en ambos, a cuando la puzolana D estuvo sola, ya que la ettringita de origen, fracción cemento matriz PY-6, aunque escasa como la de la puzolana D, también cuenta. Y ante estas nuevas cantidades pequeñas de ettringita total formada en cada caso, pero mayores respectivamente a cuando la puzolana D estuvo sola, puede que dichos geles tobermoríticos, antes citados, seán aún los adecuados para dificultar el trasiego iónico necesario para impedir-retrasar la formación de aquélla, en cada caso, hasta la edad de 21 días, y no en cambio a cuando la puzolana D estuvo sola con 21,0 % de SO₃, como ha ocurrido en este trabajo.

Todo ello apunta, por tanto, la idea de que, al parecer, cada cantidad total de ettringita a formar, en cada caso, necesita un determinado tipo de gel tobermorítico en calidad y cantidad precisas y adecuadas para impedir o retrasar notablemente su formación.

Por otra parte, el hecho de que en todos los casos se mantenga e incluso aumente la escasa cantidad de ettringita inicialmente formada, a pesar de la presencia de la puzolana D en todos ellos, apunta la idea de que la velocidad de formación de los geles tobermoríticos ha de ser en las edades iniciales del ensayo apreciablemente menor que la velocidad de formación de la ettringita de cualquier origen, pues en caso contrario ésta no debería aparecer desde el principio.

También y como se habrá podido observar, anteriormente se ha hablado de geles tobermoríticos (y no de tobermorita cristalina I y II de Taylor, pues la Gráfica 2 de DRX no confirma la presencia de las mismas) los cuales han de existir en el medio a tenor de

21,0 % SO₃ that with 7,0 % SO₃) must facilitate that the new-formation and origin pozzolana D tobermoritic gels (not detected by XRD or X-ray diffraction analyses, Graphic 2) (8), can be formed, perhaps, before in the first case, 7,0 % SO₃, that in the second case, 21,0 % SO₃, difficulting so before the ionic overset, and setting back of this manner the formation of the respective ettringite total which of this pozzolana D is originated. Furthermore, to have been repeated this in the case of the cement PY-6/D 70/30 with 7,0 % and 21,0 % SO₃, respectively amplifies, perhaps, the possibility indicated of the specific actuation probable of each type of tobermoritic gel of the pozzolana d, in each case; therefore although in such related cases, cement PY-6/D 70/30 with 7,0 % SO₃ and 21,0 % SO₃, such tobermoritic gels respectively were accurately equals when the pozzolana D was only, which was not equal is the total quantity of formed ettringite correspondent, that would be logically greatest, respectively in both when the pozzolana D was only, therefore the ettringite of origin fraction matrix cement PY-6, although small as of the pozzolana D, also has be considered, and in from of news small quantities of total ettringite formed in each case, but greatest respectively, that when the pozzolana D was only, perhaps the referred tobermoritic gels are yet the adequate to difficult the ionic overset necessary to difficult the formation of that in each case until the age 21 days, and not when the pozzolana D was only with 21,0 % SO₃, how has happened in this work. So all that indicates the idea which as it seems, each total quantity of ettringite to form in each case, needs a type gel tobermoritic determined in precise and adequate quality, C/S, and quantity g.Et./g.CSH gel, to difficult notably the formation of that.

On the other hand, the fact which in all cases is maintained and inclosed the small quantity of ettringite formed in origin in spite of the presence of pozzolana D in them, point out the idea that the velocity of formation of tobermoritic gels of origin pozzolana D must be appreciably less than the velocity formation of the ettringite of any origin at the initial ages of test, since in the contrary case this would not appear since the origin.

Also and who will have it could be observed, before has been spoken of tobermoritic gels, (and has not been spoken of crystalline tobermoritic I or II Taylor, therefore the Graphic 2, do not confirms the presence of that) which have been in the medium in reason

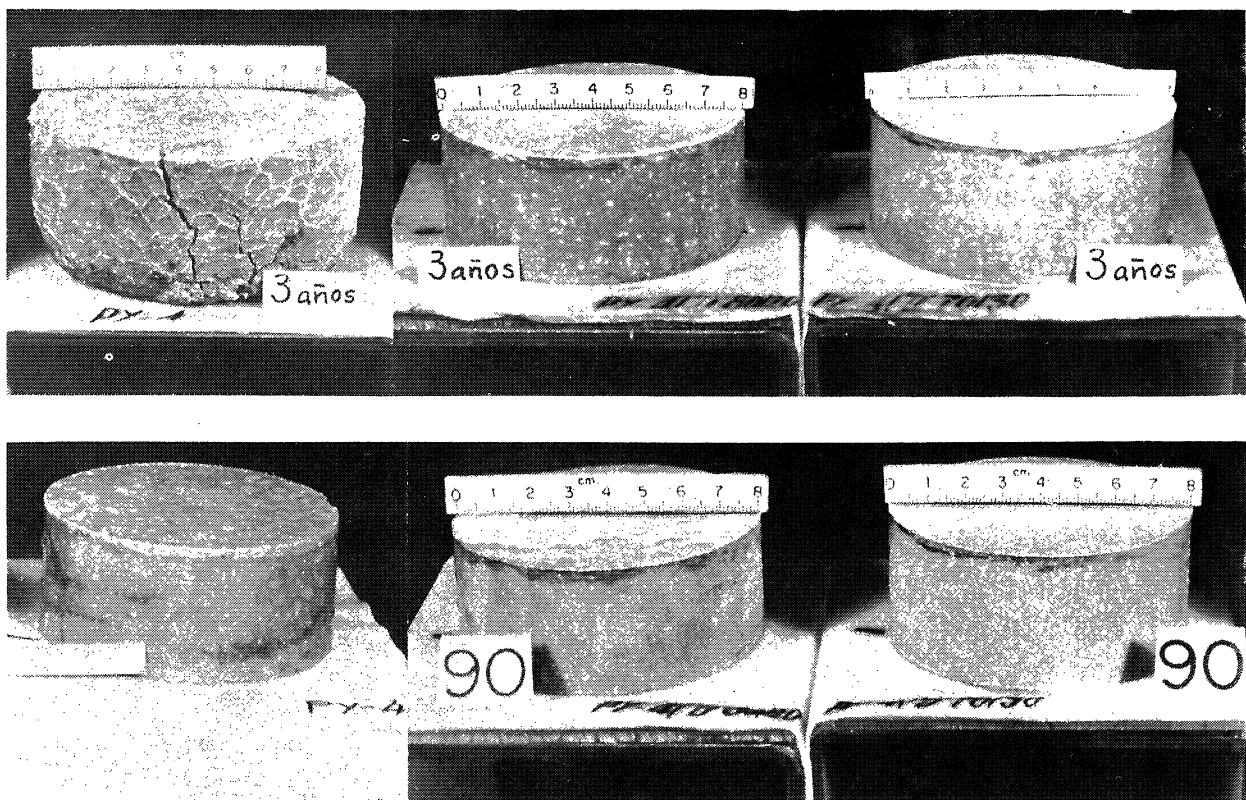


Foto 1

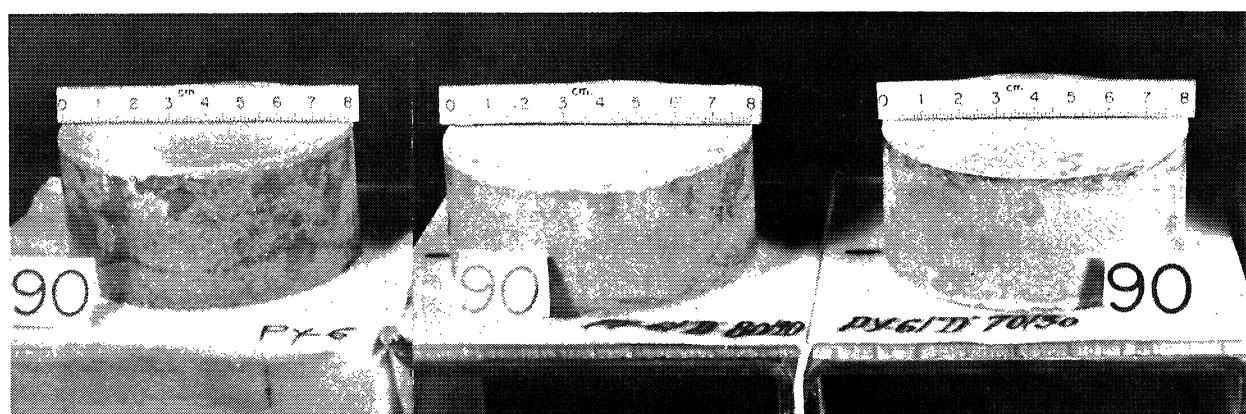
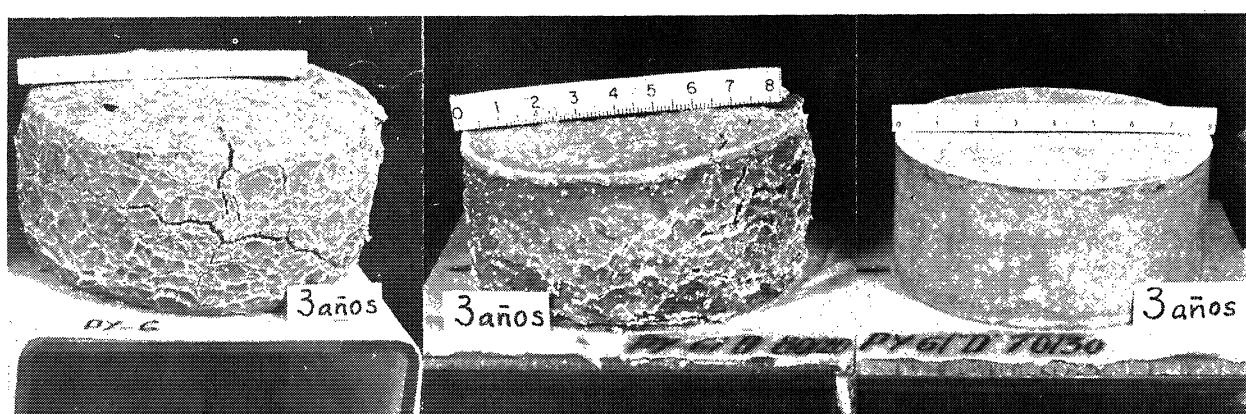


Foto 2

los resultados obtenidos en el correspondiente ensayo de L-A, Fotos 1 y 2.

Del mismo modo tampoco se han detectado sulfato-silicatos de calcio hidratado similares a la ettringita o "Ettringita de Si⁴⁺" en lugar de Al³⁺ ni SFCH, ni thaumasita, Gráfico 2).

III.2. Ensayo de Le Chatelier-Anstett, L-A

Entrando ahora en el análisis y estudio de los resultados obtenidos en el ensayo de L-A se observa como, según la especificación correspondiente, los seis cements ensayados se pueden calificar de elevada resistencia sulfática, puesto que el valor del $\Delta \emptyset$ (%) a la edad de 28 días no supera el 1,25 % propuesto por L. Blondiau. Pese a lo cual, llama poderosamente la atención que ello no se vea correspondido a la edad de 3 años nada más que por los cementos de mezcla PY-4/D 80/20 y 70/30 y PY-6/D 70/30, y no en cambio por los cementos PY-4, PY-6 y PY-6/D 80/20, Fotos 1 y 2, como también sería deseable. No obstante el hecho de que, Blondiau limitara hasta la edad de 90 días de cada torta, el plazo de tiempo máximo permisible para la calificación del cemento que la constituye, venía a implicar que el citado autor admitía, con razón, que en tal plazo de tiempo se debía haber verificado casi la totalidad de las reacciones expansivas derivadas de la ettringita de origen C₃A del cemento constitutivo de la torta, y que ya lo que ocurra después de la edad de 90 días, no debería ser achacado a ettringita de tal origen. Por lo tanto, la autodestrucción selenítica de tales tortas de los cementos PY-4, PY-6 y PY-6/D 80/20 a la edad de tres años (y no en cambio las de los cementos PY-4/D 80/20 y 70/30 y PY-6D 70/30), ha de ser debido forzosamente a ettringita de otro origen, en este caso del Al³⁺ del C₄AF, que es la única fuente mayoritaria del mismo, la cual se podrá formar a edad tan posterior, siempre y cuando existan, para entonces, edad de 3 años, condiciones portlandíticas, de pH y seleníticas, necesarias y suficientes para ello, las cuales lógicamente se podrán alcanzar más y mejor con cementos PY que con P, y en los primeros si su contenido de C₃S es superior del 56 %, según los resultados obtenidos de este trabajo. De aquí que los cementos de mezcla de este trabajo, cuyas tortas no se han autoresquebrado a la edad de 3 años, tengan que poseer un contenido inferior a dicho valor,

el PY-4/D 80/20, 46,55 % C₃S, (58,19 % × 0,8)

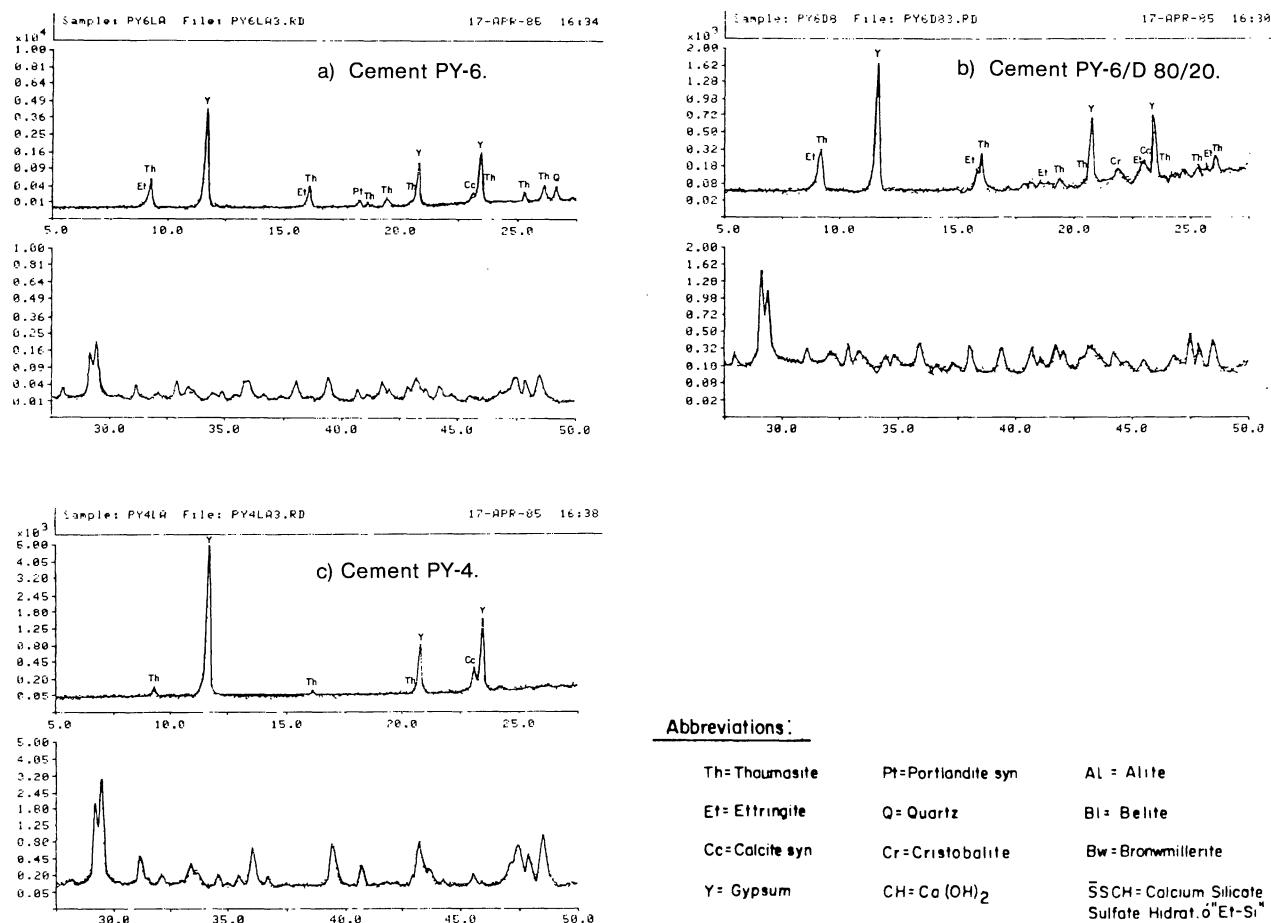
el PY-4/D 70/30, 40,74 % C₃S, (58,19 % × 0,7) y

el PY-6/D 70/30, 40,73 % C₃S, (79,43 % × 0,7).

of the obtained results in the correspondent L-A test, Photos. 1 and 2. At same time, have been not detected SSCH similars at the ettringite, nor SFCH, Graphic 2.

III.2. Le Chatelier-Anstett, L-A, Test

Making now the analysis and study of the obtained results in the L-A test, is observed how according to the correspondent specification the six cements tested are can calificated of high sulphatic resistance, since the value of the $\Delta \emptyset$ (%) at the time of the 28 days is less than 1,25 % of the initial diameter, \emptyset_0 , proposed by Blondiau. In spite of that, it is eminent that it is not corresponded at the age 3 years only by the mixture cements PY-6/D 70/30, PY-4/D 80/20 and PY-4/D 70/30, and no by the cements PY-4, PY-6 and PY-6/D 80/20, Photos. 1 and 2, how it would be desidered. Nevertheless the fact of that Blondiau limited the space of time maximum permitted for the calification of the cement which forms until the age of 90 days of each tart, which implicated that cited author received reasonably that in this space of time it is must have verified almost the totality of the expansive reactions derivate of the ettringite of C₃A origin of cement constituent tart, and already that is occurred after the age of 90 days, would must not be accused at ettringite of such origin. Therefore the selenitic autodestruction of these tarts of cements PY-4, PY-6 and PY-6/D 80/20 at the time of 3 years old (and notoin echange of the cements PY-6/D 80/20, PY-4/D 80/20 and PY-4/D 70/30) has be must necessarily at ettringite of other origin, in this case of Al³⁺ ion of C₄AF, which it is the only originating cause of these, which would be could forme at age old always and when are at that time, age 3 years, necessarily and sufficient portlandic, pH and selenitic conditions for these, that will be could follow better with cements type V that with type I or II, and in the first if its content of C₃S is greater 56 %, according to results obtained of this work. From here that the mixture-cements of this work, which tarts have not been cracked by selenitic attack at the time 3 years, have to possess a content of C₃S smaller 56 % the PY-4/D 80/20, 46,55 % C₃S (58,19 % × 0,8), the PY-4/D 70/30, 40,73 % C₃S (58,19 % × 0,7) and the PY-6/D 70/30, 56,60 % (79,43 % × 0,7).



Graphic 3.—XRD tarts L-A of different cements; Age: 3 years.

Todo ello se ve además confirmado:

- a) Por los correspondientes valores del ensayo de Fratini y en especial los de la [CaO] a 28 días de la fase líquida respectiva, los cuales a igualdad de todo lo demás han resultado ser siempre mayores, en el caso de que el cemento matriz constitutivo de tales cementos de mezcla ha sido el PY-6 y no el PY-4, por el mayor contenido de C_3S del primero sobre el segundo (véase Tabla 1) debiéndose mantener, lógicamente, a tales diferencias de [CaO], con mayor razón, conforme transcurre el ensayo.
- b) Por el propio contenido de C_4AF de ambos cementos PY-4 y PY-6.
 - que al ser tan relativamente próximo, (véase Tabla 1) impide que las notables diferencias de $\Delta \emptyset$ mostradas por sus tortas respectivas a la edad de 3 años, 18,58 %, sean achacables a la diferencia de C_4AF de signo contrario, 1,56 %, existente entre los mismos y, además,

Abbreviations:

Th=Thaumasite	Pt=Portlandite syn	Al = Alite
Et=Ettringite	Q=Quartz	Bl=Belite
Cc=Calcite syn	Cr=Cristobalite	Bw=Bronwmilleite
Y=Gypsum	CH=Ca(OH) ₂	SSCH=Calcium Silicate Sulfate Hidrat. ^o Et-Si ⁴

All these is confirmed likewise:

- a) By the correspondent values of Fratini test, Table 3, specially that fo (CaO) of respective liquid phase, that in equality of age and mixture cement always have been greatest, in the case of matrix portland cement PY-6 and not PY-4, for the greatest content of C_3S of first on second, Table 1, it must be logically to support these differences of (CaO), with more reason, according to progress of the test,
- b) By the proper content of C_4AF of both cements PY-4 and PY-6, that
 - which are so nearest, Table 1, invalid that the remarkable differences of $\Delta \emptyset$ (%) showed by tarts respectiv at the time 3 years, 18,58 %, are imputed at the difference of C_4AF of sign contrary, 1,56 %, that is in they, and furthermore,

- si la causa principal fuera el mayor contenido de C_4AF , como ocurre comúnmente para el caso del C_3A , debería haber sido la torta del cemento PY-4 la que más hubiese expandido a la edad de 3 años y más thaumasita hubiese formado (Gráfico 3) y no la del PY-6 como ha ocurrido en la realidad.
- c) Por la detección por DRX de thaumasita en cada una de las tortas destruidas (Gráfico 3) y no en cambio de SSCH, al igual que Lukas (8) (que la detectó en un túnel de hormigón dañado por sulfatos) y que como es sabido se forma de ettringita de origen C_3A , con SiO_2 y CaO , la cual ha de provenir necesariamente en este caso de aquella cantidad de C_4AF que posea mejores condicionantes del medio para originarla, los cuales han de ser obligatoriamente los del PY-6, como se confirma una vez más.
- d) Por las cantidades de thaumasita originadas en las tres tortas resquebrajadas (Fotos 1 y 2 y Gráfico 3), las cuales han resultado proporcionales a los contenidos de C_3S de su fracción portland respectiva PY-6, 79,43 %, PY-6/D 80/20, 63,54 % y PY-4, 58,19 %, y no en cambio, y como debiera, a los contenidos de C_4AF de cada uno de ellos, según los cuales la del PY-6/D 80/20 debería haber sido la menor, superada por la del PY-6 y PY-4 por este orden, y no el contrario.

Por otra parte, de las últimas razones demostrativas, c) y d), se ha de deducir también que si la thaumasita se origina en un medio rico en CaO y SiO_2 , éste se deberá alcanzar mejor en el caso de la torta PY-6/D 80/20 que en el caso de la torta PY-6, pues aquélla, al estar constituida por puzolana D (diatomita), de elevado contenido de sílice opalina, y por un contenido elevado de C_3S del 63,54 %, deberá reunir las mejores condiciones para ello. Por lo que la cantidad de thaumasita originada en la misma debería haber sido en exclusiva, o al menos netamente mayor que la del PY-6, y no al contrario como ha ocurrido en la realidad; ello unido a la razón d) anterior, confirma que dicha SiO_2 opalina a edad de 3 años no debe encontrarse como tal, sino como CSH gel de distinta relación C/S (inadecuada en este caso de la torta PY-6/D 80/20 y adecuada en el caso de las tortas restantes PY-6/D 70/30, PY-6/D 80/20 y PY-4/D 70/30), por lo que la fuente aportadora del CaO y SiO_2 necesarias para que se forme la thaumasita, ha de ser el C_3S en su proceso de hidratación, cuya primera fase deberá ser obligatoriamente la de la separación de los iones Ca^{2+} y Si^{4+} de su red cristalina correspondiente antes de constituir

— if the main cause were the great content of C_4AF , as occurs usually for the case of C_3A , would have been the tart of cement PY-4 the greatest expansion at the time 3 years, and more thaumasite had been formed, and not the tart of PY-6, as has occurred in the reality,

- c) By the detection of thaumasite by means of XRD in each tart cracked, Graphic 3, and not in change of SSCH, equal of Lukas (8) (that detected this in tunnel concrete damaged by sulphatic attack), and as it is known it is formed by ettringite of origin C_3A in a rich medium in CaO and SiO_2 , which must proceed necessarily of the taht quantity of C_4AF which possess better conditions of medium to origin it, in which have must be necessarily these of the PY-6 cement, as is confirmed again,
- d) By means of the quantities of thaumasite originated in the tarts cracked, Photos 1 and 2, and Graphic 3, which have resulted to be proportionals at the contents C_3S of its fraction portland respective, PY-6, 79,43 % C_3S , PY-6/D 80/20, 63,54 % C_3S and PY-4 58,19 % C_3S , and not for the contrary and as it should be by calculations, at the contents of C_4AF of each them, according to that, these quantity of thaumasite of PY-6/D 80/20, was must be the less exceed by of PY-6 and PY-4, by this order, and not the contrary, as it has occurred in this work.

On the other hand of the last demonstrative reasons c) and d), it can be deduced also that if the thaumasite is originated in a CaO and SiO_2 rich medium, such medium would be obtained better in the case of the tart PY-6/D 80/20, that to be formed by diatomite pozzolana, D, with large content of opaline silica and by a large content of C_3S , 63,54 %, would be congregated the better conditions for that. In this reason the quantity of thaumasite originated in the tart PY-6/D 80/20 will have been in exclusive, or at least more greater of PY-6, and not on the contrary, as has accounted in this work; that united at the last reason d), confirms that opaline silica at the time 3 years must not be as reactive silica if not as CSH gel of different C/S relation (inadequate in this case of tart PY-6/D 80/20 and adequate in these cases of tarts PY-6/D 70/30, PY-4/D 80/20 and PY-4/D 70/30), for this cause the principal fountain arrived of the necessary quantities of CaO and SiO_2 to be formed the thaumasite has to be the C_3S of portland cement fraction PY-6 in its hydration process, which first phase will be necessarily the separation of the Ca^{2+} and Si^{4+} ions of the crystalline net of C_3S before to form portlandite syntetic and calcium silicates

los $C_xS_yH_z$ finales respectivos, los cuales con su presencia constante en el tiempo deberán ser los que en definitiva actúen sobre la ettringita presente para que ésta pase a thaumasita. Y prueba adicional de ello es que en la torta PY-4/D 80/20 aparece la thaumasita también, aunque lógicamente en menor medida por la razón anterior.

Por último, y como prueba adicional de que es el contenido de C_3S de cada cemento el que indirectamente está implicado tanto en un caso —torta rota— como en el otro —torta estable—, está el hecho ocurrido a las tortas PY-4/D 80/20 y PY-4/D 70/30, las cuales al tener su contenido de C_3S menor de 56 % —y menor del 58,19 % del PY-4 sólo, 46,55 % y 40,73 %, respectivamente—, con sus consecuencias pertinentes:

- C/S del CSH más adecuado,
- Ettringita total/CSH, más adecuado, y
- [CaO] de la fase líquida, menos adecuados que los de la torta del PY-4 sólo, deberán ya evitar la formación de ettringita o mejor thaumasita con sus consecuencias negativas pertinentes.

Y si el contenido de C_3S del cemento portland matriz constitutivo común del 80/20 y 70/30 tuviera mayor cantidad de C_3S que el PY-4, caso del PY-6, la torta estable se deberá conseguir con adiciones mayores del 20 % de puzolana D, como así ha ocurrido con la PY-6/D 70/30 y no con la PY-6/D 80/20, y si fuera aún mayor tal contenido de C_3S , con adiciones mayores del 30 %, y así sucesivamente.

IV. CONCLUSIONES

- 1.^a No es imposible el ataque sulfático muy severo a los cementos portland de elevada resistencia a dicho agresivo.
- 2.^a El empleo de puzolana tipo diatomita o similar con cementos portland de elevada resistencia al ataque de los iones sulfato puede evitar un ataque muy severo de aguas yesíferas.
- 3.^a La cantidad adicionada de puzolana tipo diatomita o similar, para eludir el ataque muy severo anterior, es función del contenido de C_3S (%) de cemento portland de elevada resistencia sulfática con el que se va a mezclar y, asimismo, ha de ser función de la calidad C/S del gel y de la

hydrated, which with constant presence although different in the time will must be who will make that present ettringite pass at thaumasite, and as additional proof of it is that the PY-4 have also thaumasite although logically in less quantity by last reason at the time 3 years.

And at latest and as additional proof of that is the quantity of C_3S of each cement who is implicating indirectly in a case —crack tart— and the other —stable tart— is the fact happened at the —tarts PY-4/D 80/20 and PY-4/D 70/30 which have the content C_3S less 56 % —and less 58,19 % of the PY-4 alone, such contents are 46,55 % and 40,73 %, respectively— with the correspondent consequences,

- C/S of the CSH gel, more adequate,
- Ettringite total/CSH total, more adequate, and
- CaO liquid phase, less adequate,

which these of the tart PY-4, will must already elude the formation of ettringite or better thaumasite and this manner the cracking of the suitable tarts. And if content C_3S of the common constitutive matrix portland cement of the mixture-cement 80/20 and 70/30 a quantity larger 58,19 % C_3S (PY-4), case of PY-6, will be must attain the stable tart with additions greater 20 % of pozzolana D, as this manner has occurred with tart PY-6/D 70/30 and not with the tart PY-6/D 80/20.

IV. CONCLUSIONS

1. *It is not impossible the sulphate attack at the sulphate resistant portland cement.*
2. *The employment of a pozzolana type diatomite or similar with the sulphate resistant portland cement, can elude a rigorous sulphate attack.*
3. *The quantity additionated of pozzolana type diatomite or simila to elude it, is function of C_3S (%) content of the sulphate resistant portland cement, at the same has must be function of the quality (C/S) and quantity (Ettringite total to form/Tobermoritic gels to form) of the*

cantidad (Ettringita total a formar/Geles tobermoríticos a formar) de los geles tobermoríticos, en cada caso.

- 4.^a La velocidad de formación de la ettringita de cualquier origen deber ser mayor que la velocidad de los geles tobermoríticos de la puzolana D a las edades iniciales del ensayo.
- 5.^a El buen comportamiento de los cementos puzolánicos de este trabajo, ante el ataque del yeso, no es generalizable a TODOS los cementos puzolánicos, ocurriendo otro tanto con aquellos otros que han mostrado un mal comportamiento [Véase al efecto la Tesis Doctoral de R. Talero (9)].
- 6.^a El método del ensayo L-A juzga fundamentalmente a la edad de 28 días (inclusive la de 90 días), la nocividad mayor o menor derivada,
 - del C₃A de un cemento portland P ó PY al ser atacado por iones sulfato (y no tanto la derivada, en su caso, de su C₄AF acompañante, pues ésta se habría de juzgar con bastante posterioridad), y/o
 - de la(s) puzolana(s), en su caso, que acompaña(n) al P y/o al PY anterior(es). [véase al efecto la Tesis Doctoral de R. Talero (9)].

tobermoritic gels, in each case.

4. *The velocity formation of the ettringite of any origin must be greater than the velocity of formation of the tobermoritic gels of pozzolana D at the initial ages of the test.*
5. *The good behaviour from the pozzolanic cements of this work before the gypsum attack is can not be generalized at ALL the pozzolanic cements, accounting equally with those others which have showed a bad behaviour [See the Doctoral Thesis of R. Talero (9) beside].*
- 6.^a *L-A test method records specially for age 28 days (and 90 days too), the more or less noxiousness derived from,*
 - *the C₃A content in a P or PY portland cement, when it is attacked by sulphate ions (not exactly from it, as from the C₄AF which accompaies it, for this should be estimated lately), and/or,*
 - *the pozzolane(s) which in its respective case, accompanies former P or PY portland cements [see the Doctoral Thesis of R. Talero (9) beside].*

V. REFERENCES

- (1) P. K. MEHTA: "Effect of the Lime on Hydration of Pastes Containing Gypsum and Calcium Aluminates or Calcium Sulfoaluminates. J. Am. Cer. S, 56, (6) 198.
- (2) M. COLLEPARDI, S. MOROSI, G. MORICONI and M. CORRADI: "Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Lime and Gypsum". Cement and Concrete Research, 9, 431-37, 1979.
- (3) H. KÜHL: Zement Chemie, T. III, 118-130, 3.^a ed., 1961.
- (4) G. L. KALOUSED, L. C. PORTER and E. J. BENTON: "Concrete for Long-Time Service in Sulphate Environment". Cement and concrete Research, Vol. 2, No. 1, 79-89, 1972.
- (5) L. BLONDIAU: "Considerations diverses relatives a l'essai de resistenza chimique au sulfate de calcium suivant le processus Le Chatelier-Ansttet. Rev. Mat. Constr. Trav. Pub., III, No. 524, 1961.
- (6) Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos, RC-75.
- (7) P. LAPOUJADE and P. VOGEIN: Bull. Soc. Franc. Ceram. (28), 3-12, 1955.
- (8) W. LUKAS: "Betonzerstörung durch SO₃-Angriff unter Bildung von Thaumasit und Woofordit". Cement and Concrete Research, Vol. 5, No. 5, 503-18, 1975.
- (9) R. TALERO: "Contribution at the Analytical and Physic-Chemistry Study of the System: Pozzolanic Cement-Gypsum-Water at 22 + 3 C". Doctoral Thesis, Ftad. de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid e Instituto "Eduardo Torroja" de la Construcción y del Cemento, nov. 1986, Madrid, Spain.