

# Un estudio combinado respecto a la evolución de la expansión y la resistencia a tracción de morteros bajo el ataque sulfático: implicaciones en el diagnóstico de durabilidad

## *A combined study of expansive and tensile strength evolution of mortars under sulfate attack: implications on durability assessment*

P. Akpınar<sup>(\*)</sup>, I. Casanova<sup>(\*\*)(\*\*\*)</sup>

Recepción/Received: 13-V-08  
Aceptación/Accepted: 5-V-09  
Publicado online/Online publishing: 4-III-10

### RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio combinado de la evolución de la expansión y resistencia a tracción de cementos Portland con contenidos variables de C<sub>3</sub>A. Esta aproximación ha demostrado ser útil en el diagnóstico de las prestaciones bajo condiciones severas y moderadas de ataque sulfático. Aunque las muestras con contenidos más altos de C<sub>3</sub>A muestran velocidades mayores de expansión, la evolución de la resistencia a tracción es idéntica para los cementos estudiados. La simultaneidad en el aumento de velocidad de expansión y disminución de la resistencia a tracción sugiere que ambos procesos están relacionados. Este comportamiento se atribuye a la formación y desarrollo de microfisuras que favorecen el ingreso de la solución de sulfatos en las probetas. Los resultados de este trabajo proporcionan evidencia adicional sobre la idea comúnmente aceptada de que los ensayos estándar (acelerados) dirigidos a la evaluación del comportamiento expansivo no proporcionan información fiable sobre las prestaciones (resistencia a sulfatos) y potencial de daño de los cementos Portland.

**Palabras clave:** ataque sulfático; cementos resistentes a sulfatos; expansión; resistencia a tracción; ensayos acelerados.

### SUMMARY

*In this paper, we present a combined study of the length-change and tensile strength evolution of high- and low-C<sub>3</sub>A Portland cements. This approach has proven useful to provide an assessment on the performance under severe and moderate sulfate attack. While higher expansion rates are observed in high-C<sub>3</sub>A samples, tensile strength evolution of both cement types is essentially identical. The simultaneous increase of expansion rate and decrease in tensile strength is strongly suggestive that both processes are related. This is attributed to the formation and development of microcracks that favor the ingress of the sulfate solution in the specimens. These results provide further insights into the commonly accepted idea that standard (accelerated) tests aiming to evaluate the expansion behavior do not provide reliable information on the expected performance (sulfate resistance) and damage potential of Portland cements.*

**Keywords:** sulfate attack; sulfate resistant cements; expansion; tensile properties; accelerated tests.

<sup>(\*)</sup> East University, Lefkosa-TRNC, Turquía.

<sup>(\*\*)</sup> Universitat Politècnica de Catalunya (Barcelona, España).

<sup>(\*\*\*)</sup> Centre for Research in Nanoengineering, CRnE, UPC (Barcelona, España).

## 1. INTRODUCCIÓN

El ataque sulfático en el hormigón es un problema de durabilidad complejo que incluye una variedad de productos de reacción de alto volumen molar que finalmente causan expansión, fracturación y reducción en la resistencia global (ej. (1-2) y referencias incluidas en ellos). Los estudios tradicionales sobre ataque sulfático se han concentrado en la medición de cambio de longitud, la evolución en la resistencia a tracción y/o compresión, así como en el desarrollo de técnicas para la observación y caracterización de la microestructura y conglomerados minerales. Muchos tests estándar para el diagnóstico de ataque sulfático consideran cada vez sólo uno de los métodos mencionados anteriormente, haciendo difícil obtener información sobre los mecanismos y la evolución del tiempo del proceso. Asimismo, tales experimentos a menudo utilizan condiciones poco realistas, como concentraciones de sulfato extremadamente altas, que ofrecen serias dudas sobre su validez para la predicción del comportamiento de los materiales cementosos expuestos a sulfatos (3).

Varios factores influyen en la resistencia del hormigón a la degradación causada por sulfatos, incluyendo la proporción de agua/cemento, porosidad, pH, temperatura y la composición del cemento. Se sabe que el aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) juega un papel predominante en las reacciones que incluyen sulfatos en los cementos Portland; por lo tanto, muchos de los llamados "cementos resistentes a los sulfatos" son manipulados para limitar su contenido de  $C_3A$  residual a unos valores (no universalmente aceptados) que generalmente varían entre un 3 y un 8% en peso.

Por otro lado, las mediciones de expansión (cambio de longitud) proveen sólo información limitada sobre el verdadero rendimiento de los materiales cementosos expuestos a sulfatos bajo condiciones de utilización. El estudio de la resistencia a tracción ha demostrado ser más sensible a la detección y evaluación de daños, especialmente en estados tempranos (4), sugiriendo que más estudios sistemáticos son necesarios para evaluar la fiabilidad de las mediciones de un solo método. Este trabajo pretende contribuir a tal planteamiento sistemático, sacando a la luz un estudio detallado acerca de la relación entre la evolución de la expansión y la pérdida de resistencia en los morteros Portland.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Dos cementos Portland comerciales han sido seleccionados en base a sus contenidos de  $C_3A$  relativos, y etiquetados como HA y LA (para alto y bajo contenido de aluminato, respectivamente), como se muestra en la Tabla 1.

## 1. INTRODUCTION

*Sulfate attack in concrete is a complex durability problem that involves a variety of reaction products of high molar volume that ultimately cause expansion, cracking and reduction in overall strength (e.g. (1-2) and references therein). Traditional studies on sulfate attack have focussed on length change measurements, compressive and/or tensile strength evolution, as well as the development of techniques for the observation and characterization of the microstructure and mineral assemblages. Most standard tests for the assessment of sulfate attack consider just one of the above mentioned methods at a time, making it difficult to gain information on the mechanisms and time evolution of the process. Moreover, such tests often use unrealistic conditions, such as extremely high sulfate concentrations, that cast serious doubts on their validity for the prediction of the performance of cementitious materials exposed to sulfates (3).*

*Several factors influence the resistance of concrete to sulfate-induced degradation, including water/cement ratio, porosity, pH, temperature and cement composition. Tricalcium aluminate ( $C_3A$ ) is known to play a major role in reactions involving sulfates in Portland cements; consequently, most of the so-called sulfate-resisting cements are manufactured to limit their  $C_3A$  contents in the clinker to some (not universally accepted) values that generally range between 3 and 8% by weight.*

*On the other hand, expansion (length-change) measurements provide only limited information on the actual performance of cementitious materials exposed to sulfates under service conditions. The study of tensile strength has proven to be more sensitive to the detection and evaluation of damage, especially at earlier ages (4), suggesting that more systematic studies are needed to evaluate the reliability of single-method measurement approaches. This work aims to contribute to such a systematic approach, by carrying out a detailed study of the relationship between the evolution of expansion and loss of strength in Portland cement mortars.*

## 2. MATERIALS AND METHODS

*Two commercial Portland cements have been selected on the basis of their relative  $C_3A$  contents, and labeled as HA and LA (for high- and low-aluminate contents, respectively), as shown in Table 1. Preparation and*

La preparación y almacenamiento de muestras de mortero prismático (25x25x285 mm) se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito en ASTM C1012 (5). Con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración sulfática, dos soluciones diferentes de sulfato sódico han sido empleadas (50 000 y 6 000 ppm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, así como una solución sin sulfatos como referencia).

*storage of prismatic mortar specimens (25x25x285 mm) has been carried out following the procedures described in ASTM C1012 (5). In order to evaluate the effect of sulfate concentration, two different solutions of sodium sulfate have been used (50 000 and 6 000 ppm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as well as a blank solution for reference).*

Tabla 1 / Table 1

Composición química, expresada en porcentajes en peso, de los óxidos principales y fases del clínquer de los cementos con contenidos en aluminato de calcio elevado (HA) y bajo (LA) utilizados en este trabajo. (LOI – pérdida al fuego).

*Chemical composition, expressed in weight percents of main oxide components and clinker phases of high-aluminate (HA) and low-aluminate (LA) cements used in this work. (LOI – loss on ignition).*

Óxido / Oxide	Cementos / Cements	
	HA	LA
SiO <sub>2</sub>	19.86	19.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.40	4.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.61	4.43
CaO	62.38	63.34
MgO	2.14	1.68
K <sub>2</sub> O	0.97	0.59
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.14
SO <sub>3</sub>	3.36	3.03
LOI	2.14	2.3
Fase / Phase		
C <sub>3</sub> S	50.86	63.48
C <sub>2</sub> S	18.57	8.68
C <sub>3</sub> A	9.13	4.56
C <sub>4</sub> AF	10.34	12.89

La medición de la expansión se ha llevado a cabo sobre seis barras de mortero extraídos de dos diferentes partidas de cada cemento. En este trabajo, el periodo de prueba para el cambio de longitud fue extendido a 88 semanas (el método estándar requiere sólo 24 semanas de prueba, con una posible extensión a 52 semanas), para poder obtener un conjunto de datos más completo respecto al comportamiento a largo plazo de las muestras en las diferentes soluciones sulfáticas. Los datos sobre la expansión fueron registrados dos veces para cada muestra, usando para ello dos extensómetros digitales diferentes, que fueron calibrados independientemente a ±3µm antes de cada medición.

*Expansion measurement was carried out on six mortar bars from two different batches of each cement. In this work, the length change testing period was extended to 88 weeks (the standard method involves just 24 weeks of testing, with a possible extension to 52 weeks) in order to have a more complete data set of the long-term behavior of the samples in the different sulfate solutions. Expansion data were recorded twice for each specimen, using two different digital extensometers that were independently calibrated to ±3µm before each measurement.*

Doce barras de mortero adicionales (6 de cada partida de cemento) fueron preparadas y almacenadas en idénticas condiciones durante 72 semanas para mediciones de la resistencia a tracción. El test se realizó con una prensa automática, operada con longitud de span y velocidad de carga de 100 mm y 5,08 mm/min, respectivamente. Los fragmentos resultantes de las muestras rotas bajo la resistencia a tracción fueron luego empleados para realizar la técnica de difracción de rayos-X.

*Twelve additional mortar bars (6 from each batch of cement) were prepared and stored in identical conditions during 72 weeks for tensile strength measurements. Testing was carried out with an automated press, operated with a total span length and loading velocity of 100 mm and 5.08 mm/min, respectively. The remaining pieces of the test specimens broken under tension were then used for X-Ray diffraction.*

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Mediciones de cambio de longitud

Los resultados de los tests de expansión para morteros preparados con cementos HA y LA se muestran en la Figura 1. El comportamiento sobre el cambio de longitud de las muestras HA, presenta la típica evolución exponencial de la mayoría de procesos expansivos (6). Durante aproximadamente las primeras 24 semanas, el cambio de longitud de las muestras bajo altas (50 000 ppm) y moderadas (6 000 ppm) soluciones Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es esencialmente idéntico; sólo después de ese periodo se observan diferencias significativas de un 0,02% aproximado, como consta en (7). A partir de ese punto, las muestras expuestas a altas concentraciones sulfáticas presentan una proporción de expansión mucho mayor, sobre 3,5 veces más rápido que las muestras expuestas a la solución sulfática moderada (Figura 1, izquierda). Las muestras del cemento LA presentan una proporción de expansión claramente inferior (Figura 1, derecha) que las muestras HA. En este caso, diferencias apreciables entre las muestras aparecen tan tempranamente como 8 semanas después de la inmersión en soluciones con diferente concentración sulfática. Un cambio de inclinación en la evolución del cambio de longitud puede también apreciarse, como en los casos anteriores, sobre las 24 semanas, especialmente en las muestras LA expuestas a la solución de alta concentración de sulfatos.

### 3. RESULTS

#### 3.1. Length change measurements

Results of expansion tests for mortars prepared with HA and LA cements are shown in Figure 1. The length change behavior of HA samples shows the typical exponential evolution of most expansive processes (6). During approximately the first 24 weeks, the length change of specimens under high (50 000 ppm) and moderate (6 000 ppm) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions is essentially identical; only after that period significant differences of about 0.02% are observed, as also reported in (7). From there on, samples exposed to high sulfate concentrations display a much higher rate of expansion, about 3.5 times faster than those in the moderate sulfate solution (Figure 1, left). Samples of the LA cement show rates of expansion clearly lower (Figure 1, right) than those of the HA specimens. In this case, appreciable length change differences between samples appear as early as 8 weeks after immersion in solutions with different sulfate concentrations. A change of slope of the length change evolution over time can also be appreciated, as in the previous case, at about 24 weeks, especially in the LA samples exposed to the high-sulfate solution.

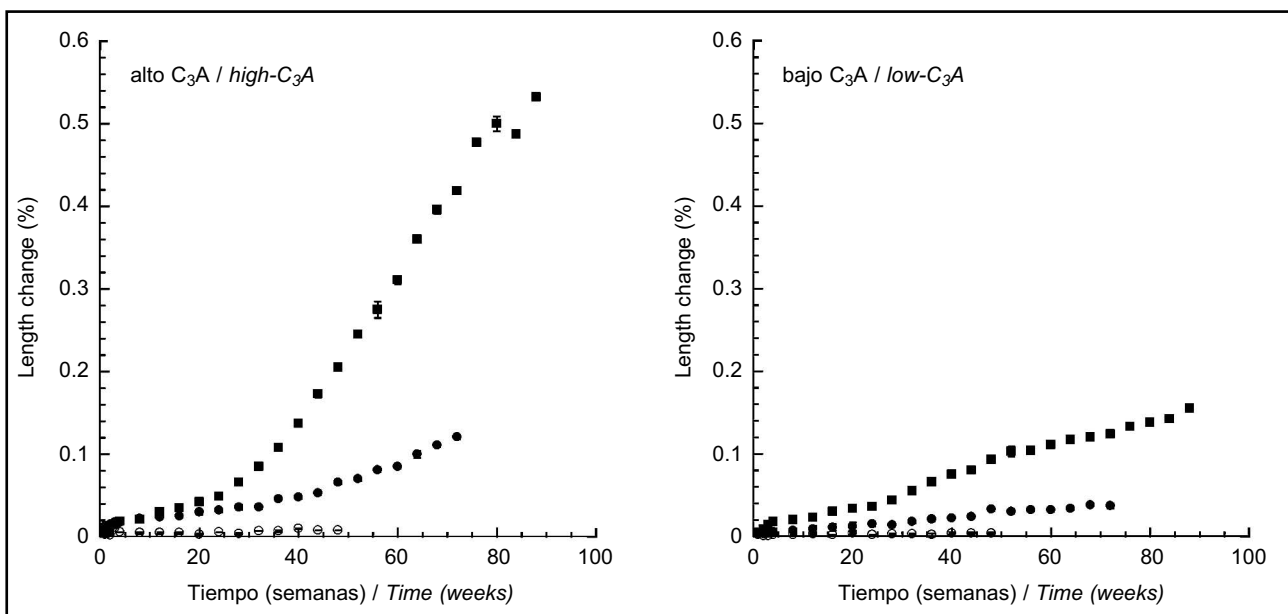


Figura 1. Evolución de la expansión de morteros fabricados con cementos de contenidos variables en C<sub>3</sub>A (véase composición en Tabla 1) expuestos a soluciones concentradas (50 000 ppm; cuadrados sólidos) y moderadas (6 000 ppm; círculos sólidos) de sulfato de sodio. Las muestras de control (solución blanco) se muestran con círculos abiertos. Las barras de error (se muestran cuando son mayores que las dimensiones del símbolo) representan  $\pm 1\sigma$  de al menos tres medidas independientes.

Figure 1. Evolution of expansion of mortars of high- and low-C<sub>3</sub>A cements (see Table 1 for composition) under concentrated (50 000 ppm; solid squares) and moderate (6 000 ppm; solid circles) solutions of sodium sulfate. Control samples (blank solution) shown as open circles. Errors bars (when shown larger than the symbol) represent  $\pm 1\sigma$  of at least three independent measurements.

### 3.2. Resistencia a tracción

El cemento HA probado bajo condiciones ASTM C1012 (alto sulfato) presenta un comportamiento de expansión no bien definido, hasta experimentar una pronunciada caída en la resistencia a tracción hacia las 26 semanas de exposición a sulfatos. De hecho, el comportamiento de estas muestras no es distingible de aquellas almacenadas en la solución neutra (sin sulfatos). Por otro lado, las muestras expuestas a la solución a 6 000 ppm presentan un incremento monótono en la resistencia a tracción durante las primeras 24 semanas, alcanzando un pico de resistencia de 8,5 MPa aprox. Después de ello, la resistencia decrece monótonamente hasta un valor mínimo (inmediatamente antes de la desintegración de la muestra) de aprox. 2 MPa en la semana 72 (Figura 2, izquierda).

La evolución en la resistencia del cemento LA en la solución a 50 000 ppm está mejor definida que en el caso previo, y muestra un incremento hasta un valor pico de casi 7 MPa, alcanzado después de 20 semanas de exposición; entonces se da una disminución de la resistencia, bajando hasta 5MPa en la semana 40, momento en que la medición tuvo que detenerse debido a la falta de integridad de la muestra. Las muestras expuestas a la solución a 6 000 ppm presentan, sin embargo, un comportamiento esencialmente idéntico a aquellas de cemento HA, con una resistencia pico de 8,5 MPa a las 24 semanas y después un casi constante decrecimiento hasta 2 MPa a las 72 semanas (Figura 2, derecha).

### 3.2. Tensile strength

The HA cement tested under ASTM C1012 (high-sulfate) conditions shows an ill-defined expansive behavior, until experiencing a pronounced drop in tensile strength at about 26 weeks of exposure to sulfates. In fact, the behavior of these samples is undistinguishable from those stored in the blank (zero-sulfate) solution. On the other hand, samples exposed to the 6 000 ppm solution show a monotonic increase in tensile strength during the first 24 weeks, reaching a peak strength of about 8.5 MPa. After that, the strength decreases monotonically until a minimum value (immediately before sample disintegration) of about 2 MPa on week 72 (Figure 2, left).

The strength evolution of the LA cement in the 50 000 ppm sulfate solution is better defined than in the previous case, and shows an increase until a peak value of almost 7 MPa is reached after 20 weeks of exposure; then a regular decrease in strength is observed, down to 5 MPa at week 40, when testing had to be stopped due to lack of sample integrity. Specimens exposed to the 6 000 ppm solution show, however, an essentially identical behavior to those of the HA cement, with a peak strength of 8.5 MPa at 24 weeks and then a nearly constant decrease until 2 MPa at 72 weeks (Figure 2, right).

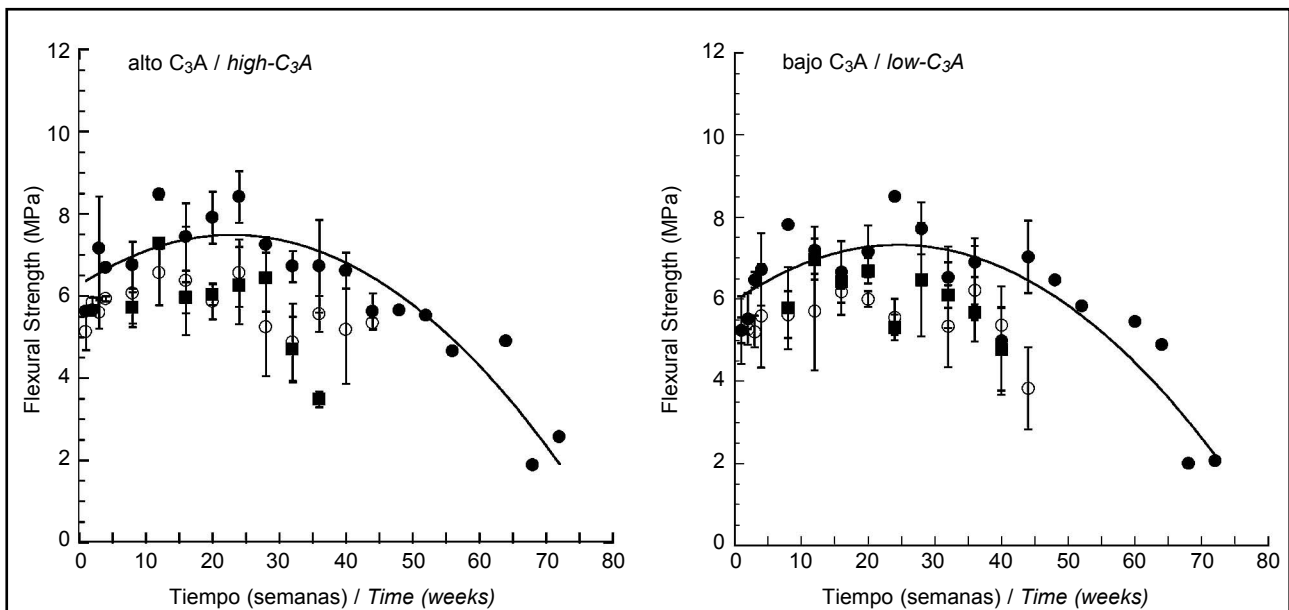


Figura 2. Evolución de la resistencia a tracción de las muestras de mortero estudiadas (véase leyenda en Figura 1). Los datos sin barra de error apreciable representan medidas únicas.

Figure 2. Tensile strength evolution of mortar samples studied in this work (see Figure 1 for symbol and error bar legend). Data without an appreciable error bar represent single measurements.

Los resultados de la difracción de rayos-X obtenidos después de las pruebas de resistencia a tracción confirman la presencia de ettringita y yeso en las muestras de mortero expuestas a soluciones sulfáticas de 50 000 y 6 000 ppm durante el periodo de prueba.

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. Comportamiento de la expansión

Los morteros preparados con cementos HA y LA experimentan mayor expansión cuando son expuestos a altas concentraciones sulfáticas. Santhanam *et al.* (8) refieren que  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  causa la formación de yeso secundario (cuando la concentración de sulfato es suficientemente alta, ej. >8 000 ppm) en las primeras etapas del ataque; después, el yeso es consumido para formar más de ettringita secundario expansivo (9, 10). Nuestros estudios muestran una concordancia cualitativa con estos supuestos, ya que las muestras expuestas a la alta solución sulfática se expanden más que las muestras a 6 000 ppm. Asimismo, no sólo se observa variación en la longitud absoluta, sino que también es evidente una mayor proporción de expansión cuando el cemento contiene contenido más alto de  $\text{C}_3\text{A}$ . Esto es, en principio, un resultado previsto: Taylor ya informó de que se formaba menos ettringita en un cemento con baja proporción de  $\text{C}_3\text{A}$  (9). Sin embargo, este argumento actualmente se halla en controversia, y el estudio de los mecanismos detallados que controlan la reactividad de  $\text{C}_3\text{A}$  en la presencia de sulfatos, tan sólo ha empezado recientemente a ser tratado (11).

Además del contenido en aluminato tricálcico, se ha constatado que la proporción de  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$  de los cementos tiene influencia en el comportamiento expansivo (12). Un bajo contenido en  $\text{C}_3\text{A}$  generalmente implica una proporción más alta de  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ , como en los cementos empleados en este trabajo (Tabla 1). Por consecuencia, una mayor cantidad de hidróxido de calcio es producida a partir de la hidratación de  $\text{C}_3\text{S}$ . Este hidróxido de calcio puede reaccionar directamente con iones de sulfato, llevando a la formación de yeso secundario. Según esto, nuestro cemento LA debe mostrar una tendencia a producir más yeso favoreciendo la formación de más ettringita secundario, a través de la reacción de yeso con  $\text{C}_3\text{A}$ . Por lo tanto, la menor proporción de expansión observada en las muestras LA usadas en este trabajo es consistente con el hecho de que la disponibilidad de aluminato tricálcico deviene un factor limitador para el progreso de la expansión. Asimismo, Al-Amoudi (12) sugirió que el contenido  $\text{C}_3\text{A}$  de los cementos es más crítico que sus proporciones de  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$  al definir la reactividad sulfática de los cementos. Por otro lado, el ataque sulfático en cemento HA debería llevar a la formación de menores cantidades de yeso a través de la

*The X-Ray diffraction results obtained after tensile strength testing confirm the existence of ettringite and gypsum phases in the mortar samples exposed to both 50 000 and 6 000 ppm sulfate solutions, throughout the testing period.*

## 4. DISCUSSION

### 4.1. Expansive behavior

*Mortars prepared with HA and LA cements experience higher expansion when exposed to higher sulfate concentrations. Santhanam et al. (8) report that  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  causes secondary gypsum formation (when the sulfate concentration is high enough, e.g. >8 000 ppm) at early stages of the attack; later on, gypsum is consumed to form more expansive secondary ettringite (9, 10). Our results show a qualitative agreement with these suggestions, since samples exposed to the high-sulfate solution expand more than the samples in 6 000 ppm. Also, not only higher absolute length change is observed, but also a higher expansion rate is evident at higher  $\text{C}_3\text{A}$  content of the cement. This is, in principle, an expected result: Taylor already reported that less ettringite was formed in a low- $\text{C}_3\text{A}$  cement (9). However, this argument is currently a matter of controversy, and the study of the detailed mechanisms controlling  $\text{C}_3\text{A}$  reactivity in the presence of sulfates has only recently started to be addressed (11).*

*In addition to the tricalcium aluminate content, the  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$  ratio of the cements has also been reported to have an influence on the expansive behavior (12). A lower  $\text{C}_3\text{A}$  content generally implies a higher  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$  ratio, as in the cements used in this work (Table 1). Subsequently, a higher quantity of calcium hydroxide is produced upon  $\text{C}_3\text{S}$  hydration. This calcium hydroxide may directly react with sulfate ions leading to the formation of secondary gypsum. Accordingly, our LA cement should display a tendency to produce more gypsum favoring the formation of more secondary ettringite, through reaction of the gypsum with  $\text{C}_3\text{A}$ . Therefore, the lower expansion rates observed in the LA samples used in this work are consistent with the fact that the availability of tricalcium aluminate becomes a limiting factor for the progress of expansion. Al-Amoudi (12) also suggests that  $\text{C}_3\text{A}$  content of the cements is more critical than their  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$  ratio on defining the sulfate reactivity of the cements. On the other hand, sulfate attack of HA cement should yield to the formation of lower amounts of gypsum through reaction of sulfates with portlandite; therefore, it is more difficult that  $\text{C}_3\text{A}$  availability becomes a limiting factor for the progress of*

reacción de sulfatos con portlandita; así pues, es más difícil que la disponibilidad de  $C_3A$  se convierta en un factor limitador para el progreso de la expansión, porque siempre habrá una cantidad suficiente de aluminatos para causar formación de ettringita, ya sea a través de la reacción con yeso o a través de la  $Na_2SO_4$  de la solución.

En los últimos estados (en este trabajo, a partir de 24 semanas), el notable incremento en la proporción de la expansión debe ser interpretado como consecuencia de la iniciación de micro-fisuras. En este estado, la penetración y subsecuente reactividad de la solución sulfática deja de ser controlada por difusión (transporte reactivo), y la expansión procederá más rápido, a medida que los aluminatos disponibles sean más fácilmente accesibles a través del volumen de la muestra (transporte advectivo). Esto concuerda cualitativamente con el trabajo de Planel *et al.* (13), sobre un material muy similar al cemento HA utilizado en este trabajo. Nuestros resultados indican claramente que el incremento observado de la proporción de expansión de tanto cemento HA como LA estudiados en este trabajo es debido a la formación de ettringita secundario que rellenará las fisuras y causará la creación de otras nuevas, acelerando así el proceso y causando pérdida de resistencia y, eventualmente, desintegración del material. Bellmann *et al.* (14) también refieren que la microfragmentación tiende a incrementar la proporción de la penetración de iones sulfáticos y, en consecuencia, acelera la degradación.

#### 4.2. Evolución de la resistencia a tracción

Un incremento inicial en la resistencia a tracción se prevé debido al desarrollo de la temprana microestructura hidratada, así como el relleno de poros por ettringita secundario y yeso (15). De acuerdo a este esquema, las muestras expuestas a la solución altamente sulfática deberían en principio alcanzar su máxima resistencia antes que aquellos guardados bajo concentraciones moderadas de sulfato. Este proceso debería, como se ha discutido anteriormente, ser relacionado con la disponibilidad de aluminato tricálcico y en consecuencia, diferentes cementos con diferentes contenidos en  $C_3A$  deberían presentar diferentes evoluciones de la resistencia a tracción, al menos durante los primeros estados del ataque sulfático. Sin embargo, nuestros resultados muestran que el desarrollo de la resistencia a tracción es bastante independiente del contenido en  $C_3A$  del cemento o de la solución concentrada. Muestras expuestas a la solución a 6 000 ppm presentan, con reproducibilidad, valores de resistencia a tracción un tanto mayores que aquellos de las soluciones de alto contenido sulfático y solución neutra (sin sulfato), alcanzando el máximo a las 24 semanas aproximadamente, como se ilustra con la ayuda de un polinomio fit de segundo grado (Figura 2). Después de alcanzar el máximo, el inicio de la disminución de la resistencia a tracción de las muestras

*the expansion, as there will always be a sufficient amount of aluminates to cause ettringite formation, either through reaction with gypsum or with  $Na_2SO_4$  from the solution.*

*At later stages (in this work, 24 weeks and on), the noted increase in the rate of expansion is interpreted in a most straightforward manner as a consequence of the initiation of micro cracks. At this stage, the penetration and subsequent reactivity of the sulfate solution is no longer controlled by diffusion (reactive transport), and expansion will proceed fast as available aluminates may be reached easily throughout the volume of the specimen (advective transport). This is in qualitative agreement with the work of Planel *et al.* (13) on a very similar material to the HA cement used in this work. Our results indicate that the observed increase in expansion rate of both HA and LA cements studied in this work is due to formation of secondary ettringite that will fill the cracks and cause the opening of new ones, thus accelerating the process and causing loss of strength and, eventually, disintegration of the material. Bellmann *et al.* (14) also report that microcracking tends to increase the rate of ingress of sulfate ions and hence accelerates the degradation.*

#### 4.2. Evolution of tensile strength

*An initial increase in tensile strength is expected to be due to the development of the early hydrate microstructure, as well as pore filling by secondary ettringite and gypsum (15). According to this scheme, samples exposed to the high-sulfate solution should in principle reach their peak strengths before those stored under moderate sulfate concentrations. This process should, as discussed above, be related to availability of tricalcium aluminate and hence, different cements with different  $C_3A$  contents should display different tensile strength evolution, at least during the first stages of sulfate attack. However, our results show that the development of tensile strength is quite independent of  $C_3A$  content of the cement or solution concentration. Samples exposed to the 6 000 ppm solution show, within reproducibility, somewhat higher tensile strength values than those of the high-sulfate and blank solutions, reaching a maximum at about 24 weeks, as illustrated with the aid of a second-degree polynomial fit (Figure 2). After a maximum is reached, the beginning of the drop in tensile strength of the studied samples can be interpreted as a result of the development of microcracks. The coincidence of the onsets (at week 24) of the increase in expansion rate and the decrease in*

estudiadas se puede interpretar como resultado del desarrollo de microfisuras. La coincidencia en los comienzos (semana 24) del incremento de la proporción de expansión y la disminución de resistencia a tracción es indicativa de que ambos procesos están relacionados.

Por otra parte, nuestros resultados muestran que los test estándar (acelerados) dirigidos a evaluar el comportamiento de expansión bajo el ataque sulfático en menos de 6 meses no pueden proveer información significativa respecto al comportamiento esperado (resistencia sulfática) de los cementos Portland. A una conclusión conceptualmente similar se ha llegado recientemente en una revisión (16) de especificaciones de comportamientos existentes y métodos de prueba sobre el ataque sulfático y, de acuerdo con Mehta (17), nuestros resultados muestran que los cementos bajos en  $C_3A$  sólo son efectivos para minimizar problemas relacionados con la expansión; los llamados "cementos resistentes a sulfato" no necesariamente proveen mejor fortaleza o resistencia cuando son expuestos a soluciones externas de sulfato. Además, estudios a largo plazo sobre gran variedad de muestras llevados a cabo por Monteiro *et al.* (18) demuestran que otros parámetros de durabilidad (ej. proporción de agua/cemento) tienen un efecto más significativo que el contenido en aluminato tricálcico, sobre el desarrollo de procesos que llevan a la degradación.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio muestran que una observación detallada del desarrollo de la resistencia a tracción de muestras de mortero expuestas a solución sulfática tiene el potencial de proveer información valiosa sobre los diferentes estados del proceso de degradación. Además de la concentración de la solución, la influencia de contenido en  $C_3A$  y de la proporción de  $C_3S/C_2S$  se ha tratado con el objetivo de proveer algunas claves para la evaluación del comportamiento de los materiales. Potenciales de baja reactividad, definidos en base a, p. ej. contenidos de aluminato tricálcico, no necesariamente implican mayor durabilidad o menor potencial de daño. Nuestro enfoque ha combinado el análisis de mediciones de cambio de longitud y la evolución de la resistencia a tracción de morteros de cemento Portland bien definidos con alto y bajo contenido de aluminato.

Un estudio detallado del comportamiento del cambio de longitud ha mostrado que la diferencia en el comportamiento de la expansión de cementos con alto  $C_3A$  expuestos a ataque sulfático severo y moderado se hace patente sólo después de 6 meses de exposición. Esto se interpreta como resultado del aumento de penetración de la solución sulfática a través de las microfisuras de nueva

*tensile strength is strongly suggestive that both processes are related.*

*On the other hand, our results show that standard (accelerated) tests aimed to evaluating the expansion behavior under sulfate attack in less than 6 months fail to provide significant information on the expected performance (sulfate resistance) of Portland cements. A conceptually similar conclusion has recently been reached in a review (16) of existing performance specifications and test methods on sulfate attack and, in agreement with Mehta (17), our results show that low- $C_3A$  cements are only good at minimizing expansion-related problems; the so-called sulfate resistant cements do not necessarily provide better strength or resistance when exposed to external sulfate solutions. Moreover, long-term studies of a wide variety of samples carried out by Monteiro *et al.* (18) demonstrate that other durability parameters (e.g. w/c ratio) have a more significant effect than the tricalcium aluminate content, on the development of processes leading to failure.*

## 5. CONCLUSIONS

*Results from this study show that a detailed observation of the tensile strength development of mortar samples exposed to a sulfate solution has the potential to provide valuable information about different stages of the degradation process. In addition to the concentration of the solution, the influence of  $C_3A$  content and the  $C_3S/C_2S$  ratio have been addressed with the aim to provide some clues on the assessment of the performance of the materials. Lower reactivity potentials, defined on the basis of, e.g. tricalcium aluminate contents, do not necessarily imply better durability or lower damage potential. Our approach has combined the analysis of length-change measurements and the evolution of tensile strength of well-characterized mortars of Portland cements with high and low aluminate contents.*

*A detailed study of the length-change behavior has shown that the difference in the expansive behavior of high- $C_3A$  cements exposed to severe and moderate sulfate attack becomes apparent only after 6 months of exposure. This is interpreted to result from the enhancement of the ingress of the sulfate solution through newly-formed microcracks that lead to the*



formación, que lleva al cambio simultáneo observado en la proporción de expansión y el descenso de la resistencia a tracción de los materiales estudiados.

Por otro lado, el desarrollo y pérdida de resistencia a tracción de cementos de alto y bajo contenido en  $C_3A$ , ambos bajo condiciones de ataque sulfático alto y moderado, es prácticamente idéntico. Esto hace difícil usar este criterio como base para su clasificación como cementos sulfato-resistentes y no-sulfato-resistentes, y provee mayor comprensión respecto a la comúnmente aceptada idea de que los tests estándar (acelerados) encaminados a evaluar el comportamiento de expansión, no proveen información fiable sobre el rendimiento esperado (resistencia sulfática) y potencial del daño de los cementos Portland.

Debe mantenerse presente que el uso de soluciones de sulfato de sodio en la monitorización de la durabilidad de los materiales Portland basados en cemento presenta consecuencias todavía poco conocidas, ya que la unión del sulfato en las precipitaciones de etringita o yeso lleva a la liberación de  $Na^+$  en la solución. Para compensar esta carga positiva, aniones equivalentes deben ser también liberados en la solución. En cementos, sería el  $OH^-$  que aumentaría el pH del sistema. Como resultado, la química del entorno del cemento es perturbado y dependiendo de la amplitud del incremento en pH, diferentes fases compensatorias deben establecerse. El significado de estos efectos sobre el equilibrio local, p. ej. las proporciones de la reactividad del silicato, relleno de poros, etc., puede ser importante para racionalizar algunos de los resultados presentes en este trabajo y, aunque queda más allá del alcance de esta investigación, debe considerarse como una cuestión importante a tratar en futuras investigaciones sobre los procesos expansivos de materiales cementosos bajo ataque sulfático.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente sufragado por las subvenciones MAT2002-00077 y BIA2006-12717 del Ministerio Español de Educación y Ciencia, según los Planes Nacionales de Materiales y Construcción, respectivamente. Se agradece también el respaldo económico a P.A. por parte de la Escuela Internacional de Postgrado de Cataluña. También queremos agradecer a Paulo J. M. Monteiro (UC Berkeley), Silvia Vieira (Holcim) y tres revisores anónimos por sus constructivos comentarios, Eufronio Beyret (Laboratorio de Materiales de Construcción, UPC) por su asistencia técnica, y Joan Puig (Ciments Molins) por proporcionar el cemento empleado en este estudio.

*observed simultaneous change of expansion rate and decrease of the tensile strength of the studied materials.*

*On the other hand, the development and loss of tensile strength of high- and low- $C_3A$  cements, under both high and moderate sulfate attack conditions, is practically identical. This makes it difficult to use this criterion as a basis for their classification as non-sulfate resistant and sulfate-resistant cements, and provides further insight into the commonly accepted idea that that standard (accelerated) tests aimed to evaluating the expansion behavior do not provide reliable information on the expected performance (sulfate resistance) and damage potential of Portland cements.*

*It must be kept in mind that the use of sodium sulfate solutions in the monitoring of the durability of Portland cement-based materials introduces yet poorly known consequences, as the binding of sulfate, either into ettringite or gypsum precipitates, leads to the release of  $Na^+$  into solution. To compensate for the positive charge, equivalent anions must also be released into solution. In cements, this will be  $OH^-$  which raises the pH of the system. As a result, the chemistry of the cement environment is perturbed and depending on the extent of pH increase, different phase equilibria may be established. The significance of these effects on local equilibria, e.g. rates of silicate reactivity, pore filling, etc., may be important in rationalizing some of the results presented in this work and, although beyond the scope of this research, it should be considered as an important issue to address in further investigations on expansive processes of cementitious materials under sulfate attack.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*This work was partially supported by grants MAT2002-00077 and BIA2006-12717 from the Spanish Ministry of Education and Science, through the National Plans of Materials and Construction, respectively. Financial support to P.A. from the International Graduate School of Catalonia is also gratefully acknowledged. We also wish to thank Paulo J.M. Monteiro (UC Berkeley), Silvia Vieira (Holcim) and three anonymous referees for their constructive comments, Eufronio Beyret (Laboratory of Construction Materials, UPC) for technical assistance, and Joan Puig (Ciments Molins) for providing the cement used in this study.*

## BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Mehta, P. K.: "Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete-another look", *Cem. Concr. Res.*, vol. 13 (1983), pp. 401-406. doi:10.1016/0008-8846(83)90040-6
- (2) Neville, A.: "The confused world of sulfate attack on concrete", *Cem. Concr. Res.*, vol. 34 (2004), pp. 1275-1296. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.004
- (3) Cohen, M. D.: "Mather B. Sulfate attack on concrete-research needs", *ACI Mater. J.*, vol. 88 (1991), pp. 62-69.
- (4) Boyd, A. J.; Mindess, S.: "The use of tension testing to investigate the effect of W/C ratio and cement type on the resistance of concrete to sulfate attack", *Cem. Concr. Res.*, vol. 34 (2004), pp. 373-377. doi:10.1016/j.cemconres.2003.08.010
- (5) ASTM C1012.: "Standard test method for length change of hydraulic-cement mortars exposed to a sulfate solution", *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 04.01 (1995), American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
- (6) Casanova, I.; Agulló, L.; Aguado A.: "Aggregate expansivity due to sulfide oxidation - I. Reaction system and rate model", *Cem. Concr. Res.*, vol. 26 (1996), pp. 993-998. doi:10.1016/0008-8846(96)00085-3
- (7) Cao, H. T.; Bucea L.; Ray, A.; Yozghatlian, S.: "The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of portland cements and blended cements", *Cem. Concr. Comp.*, vol. 19 (1997), pp. 161-171. doi:10.1016/S0958-9465(97)00011-5
- (8) Santhanam, M.; Cohen, M. D.; Olek, J.: "Sulfate attack research-whither now? ", *Cem. Concr. Res.*, vol. 31 (2001), pp. 889-897. doi:10.1016/S0008-8846(01)00510-5
- (9) Taylor, H. F. W.: *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, London (1990).
- (10) Irassar, E. F.; González, M.; Rahhal, V.: "Sulphate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana", *Cem. Concr. Comp.*, vol. 22 (2000), pp. 361-368. doi:10.1016/S0958-9465(00)00019-6
- (11) Minard, H.; Garrault, S.; Regnauda, L.; Nonat, A.: "Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum", *Cem. Concr. Res.*, vol. 37 (2007), pp. 1418-1426. doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.001
- (12) Al-Amoudi, O. S. B.: "Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments", *Cem. Concr. Comp.*, vol. 24 (2002), pp. 305-316. doi:10.1016/S0958-9465(01)00082-8
- (13) Planel, D.; Sercombe, J.; Le Bescop, P.; Adenot, F.; Torrenti, J.-M.: "Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: kinetics and size effect", *Cem. Concr. Res.*, vol. 36 (2006), pp. 137-143. doi:10.1016/j.cemconres.2004.07.039
- (14) Bellmann, F.; Möser, B.; Stark, J.: "Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen", *Cem. Concr. Res.*, vol. 36 (2006), pp. 358-363. doi:10.1016/j.cemconres.2005.04.006
- (15) Irassar, E. F.: "Sulfate resistance of blended cement: Prediction and relation with flexural strength", *Cem. Concr. Res.*, vol. 20 (1990), pp. 209-218. doi:10.1016/0008-8846(90)90073-7
- (16) Ferraris, C. F.; Stutzman, P. E.; Snyder, K. A.: "Sulfate Resistance of Concrete: A New Approach", R&D Serial No. 2486, Portland Cement Association, Skokie, Illinois (2006).
- (17) Mehta, P. K.: "Sulfate Attack on Concrete - A Critical Review", *Mat. Sci. Concr.*, vol. 3 (1993), pp. 105-130.
- (18) Monteiro, P. J. M.; Kurtis, K. E.: "Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack", *Cem. Concr. Res.*, vol. 33 (2003), pp. 987-993. doi:10.1016/S0008-8846(02)01097-9

\* \* \*