

## EXPANSIÓN DE MORTEROS DE CEMENTO CON ARCILLAS ILLÍTICAS CALCINADAS PRODUCIDA POR EL ATAQUE DE SULFATOS

Gisela P. Córdoba \*, Agustín Rossetti \*\* y Edgardo F. Irassar \*

\* Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET-CICPBA- UNCPBA), Argentina. [gcordoba@fio.unicen.edu.ar](mailto:gcordoba@fio.unicen.edu.ar), [irassar@fio.unicen.edu.ar](mailto:irassar@fio.unicen.edu.ar), \*\* LEMIT – CIC de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, Argentina. [elrosse@hotmail.com](mailto:elrosse@hotmail.com)

### RESUMEN

El estudio de las arcillas illíticas calcinadas se encuentra poco desarrollado a pesar de ser uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre, y particularmente en el centro la Provincia de Buenos Aires, en zonas cercanas a la fabricación de cemento. Las arcillas illíticas desarrollan actividad puzolánica si son calcinadas a 950 °C, cuando se produce la deshidroxilación y el colapso de su estructura, formándose aluminosilicatos amorfos. En este trabajo se estudia la expansión de morteros de cementos producida por el ataque de sulfatos, de acuerdo a la norma ASTM C 1012. Se utilizan cementos con alto y bajo contenido de  $C_3A$ , con reemplazos entre 20 % y 40 % por dos arcillas illíticas con diferente composición, denominadas R y N. Los resultados a 365 días muestran la expansión de los cementos mezcla con bajo contenido de  $C_3A$  es menor que 0,05 % en la mayoría de los casos; en el caso de los cementos mezcla con alto contenido de  $C_3A$ , la expansión que se presenta a los 365 días no supera el 0,10 % en la mayoría de los casos. Cuando se utiliza el 20 % de reemplazo de cemento por la arcilla N, el mortero presenta una expansión que supera el 0,1 %, tanto para el cemento con bajo como con alto contenido de  $C_3A$ , y esto se atribuye a una mayor porosidad del mortero.

**Palabras claves:** Cemento, illitas, arcillas calcinadas, sulfatos.

### INTRODUCCIÓN

La illita es uno de los minerales arcillosos más abundantes de la corteza terrestre que proviene de la alteración de los feldespatos y las micas de las rocas debido al proceso de meteorización. Las arcillas illíticas desarrollan propiedades puzolánicas cuando son tratadas térmicamente a 950 °C [1], produciendo la deshidroxilación y el colapso de la estructura para formar un aluminosilicato amorfo o metaestable [2].

S. Wilde et al. [3] estudiaron la resistencia a la compresión y al ataque por sulfatos de ladrillos de arcilla calcinada molidos (GCBC), los cuales presentan una composición química similar a las arcillas illíticas. Observaron que el volumen total de poros del mortero de cemento se incrementa al aumentar el nivel de reemplazo de cemento por GCBC. Sin embargo, se produce un refinamiento significativo del tamaño de poros.

Esto es consecuencia de la reacción puzolánica del GCBC con hidróxido de calcio (CH), cuyos productos de reacción bloquean y segmentan la estructura de poros capilares de la pasta de cemento.

La alta resistencia al ataque por sulfatos normalmente se asocia con una estructura de poro segmentada y un bajo contenido de CH. El refinamiento del tamaño de poros inhibe el transporte de los iones agresivos dentro de la pasta de cemento, y la reducción del CH limita la cantidad de ettringita y yeso formado, los cuales son los componentes principales implicados en la expansión y alteración de la matriz de la pasta de cemento. Además, la reducción de la alúmina disponible, necesaria para la formación de ettringita, juega un rol principal para aumentar la resistencia al ataque por sulfatos en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [3]. Por lo tanto, la sustitución parcial de cemento por arcillas calcinadas y molidas aumenta la resistencia a los sulfatos, tanto por la reducción de la velocidad de ingreso de los iones sulfatos en el mortero como por la disminución del contenido de CH [3].

En este trabajo se estudia la expansión de morteros de cementos producida por el ataque de sulfatos, de acuerdo a la norma ASTM C 1012. Se utilizan dos cementos, con alto y bajo contenido de  $\text{C}_3\text{A}$ , con reemplazos entre 20% y 40% por dos arcillas illíticas calcinadas de diferente composición, denominadas R y O provenientes de la provincia de Buenos Aires.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se estudiaron dos arcillas illíticas, provenientes de canteras cercanas a la ciudad de Olavarría, Provincia de Buenos Aires. Las piedras de arcilla se redujeron a partículas de tamaño menor o igual a 5 mm y se calcinaron en una mufla, con una rampa de calentamiento de 10,5 °C/minuto hasta los 950 °C, manteniendo esta temperatura por 90 minutos, y enfriándose lentamente en el horno. Finalmente, las arcillas calcinadas se molieron en un molino de bolas de laboratorio hasta que el 90% de las partículas fueran menores a 45 µm.

La composición química de las arcillas calcinadas determinada por XRF se informa en la Tabla 1. Ambas arcillas calcinadas cumplen los requisitos químicos para una puzolana Clase N (ASTM C 618):  $\text{S}+\text{A}+\text{F} > 70\%$ ;  $\text{SO}_3 < 4\%$  y  $\text{LOI} < 10\%$ . Las arcillas calcinadas se identifican por su color: Rojo (R) y Naranja (N). El análisis de XRD revela picos de baja intensidad de illita deshidroxilada en ambas arcillas y los minerales asociados son cuarzo y hematita para la arcilla R y cuarzo, hematita, oligoclasa y espinela para la arcilla N.

En la Tabla 2 se informan la densidad de acuerdo con la norma ASTM C 188, el porcentaje retenido en los tamices de 75 y 45 µm (ASTM D 422 y C 618), la superficie específica Blaine (ASTM C 204) y la distribución del tamaño de partícula (PSD) determinada usando el granulómetro láser (Malvern Mastersizer 2000).

Para esta investigación, se utilizó un cemento portland de bajo contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  (CPN) y un cemento portland blanco (CPB), de alto contenido de  $\text{C}_3\text{A}$ .

**Tabla 1.** Composición química y pérdida por calcinación de las arcillas calcinadas y los cementos utilizados, %

| Arcilla/<br>Cemento | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | LOI |
|---------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----|
| <b>R</b>            | 0.33  | 66.30            | 16.28                          | 9.23                           | 1.46 | <0.01           | 5.60             | 0.08              | 0.76             | 0.09                          | 0.6 |
| <b>N</b>            | 1.13  | 63.43            | 18.32                          | 7.89                           | 2.71 | 0.04            | 4.29             | 1.52              | 0.90             | 0.06                          | 0.2 |
| <b>CPN</b>          | 60.30 | 20.21            | 3.81                           | 4.01                           | 0.53 | 3.08            | 1.06             | 0.05              | -                | -                             | 2.5 |
| <b>CPB</b>          | >60.0 | 19.69            | 4.35                           | 0.26                           | 0.50 | 2.85            | 0.63             | 0.13              | 0.10             | 0.05                          | 6.3 |

**Tabla 2.** Caracterización física y química de las arcillas y cementos

| Propiedad / Material                                  |                           | R     | N     | CPN   | CPB   |
|-------------------------------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Densidad</b>                                       |                           | 2.63  | 2.65  | 3.13  | 3.02  |
| <b>Retenido en el tamiz, %</b>                        | <b>75 mm</b>              | 0.98  | 4.02  | 2.3   | 0.16  |
|                                                       | <b>45 mm</b>              | 4.73  | 5.68  | 13.56 | 1.12  |
| <b>Distribución del tamaño de partícula</b>           | <b>d<sub>10</sub>, mm</b> | 1.62  | 1.29  | 3.22  | 2.57  |
|                                                       | <b>d<sub>50</sub>, mm</b> | 8.76  | 7.34  | 22.37 | 12.58 |
|                                                       | <b>d<sub>90</sub>, mm</b> | 33.65 | 36.95 | 58.44 | 32.77 |
| <b>Superficie específica Blaine, m<sup>2</sup>/kg</b> |                           | 552   | 724   | 336   | 416   |

Luego se utilizaron arcillas calcinadas como reemplazo de dichos cementos portland para medir la capacidad de inhibir la expansión producida por el ataque de sulfatos. Las propiedades químicas y físicas también se informan en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

El CPN se utilizó para determinar la demanda de agua para la pasta de consistencia normal (ASTM C 187) y el tiempo de fraguado (ASTM C 191) de los cementos mezcla con contenidos de arcilla de 20 % y 40 % en masa. La fluidez del mortero se evaluó de acuerdo con ASTM C 230. A los 2, 7, 28 y 90 días, se evaluó la resistencia a la compresión del cemento mezcla en cubos (ASTM C 109).

La resistencia al ataque por sulfatos se estudió determinando la expansión de barras de mortero, siguiendo la norma ASTM C 1012 utilizando el cemento CPN ( $C_3A = 3,3\%$ ) y CPB ( $C_3A = 11,1\%$ ). Los porcentajes de arcillas utilizados como reemplazo del cemento fueron del 20 % y 40 % en peso. Se determinó la fluidez del mortero con CPN ( $a/c = 0,485$  y cemento:arena graduada = 1: 2,75) y en los morteros de cemento mezcla se ajusta la relación  $a/mc$  para obtener la misma fluidez que el mortero CPN. La fluidez del mortero CPN+20%N se ajustó modificando la relación  $a/mc$  a 0,60. Posteriormente, se moldeó el mortero CPN+20%N con una relación  $a/mc = 0,485$ , ajustando la fluidez mediante un aditivo superplastificante para evaluar la influencia de la porosidad en la resistencia al ataque por sulfatos. Para el cemento CPB, se usó una relación constante de  $a/mc = 0,485$  tanto en el mortero patrón como en los morteros con cementos mezcla y la fluidez de los morteros se ajustó usando un superplastificante.

Las barras y los cubos se moldearon según los procedimientos de ASTM C 157 y ASTM C 109, respectivamente; se desmoldaron y curaron en agua con cal a 20 °C. Cuando la resistencia a compresión del mortero alcanzó los 20 MPa, las barras se sumergieron en la solución de  $Na_2SO_4$  (0,352 mol/l) a 20 °C, controlando periódicamente su pH mediante una titulación con disolución combinada de  $Na_2SO_4$  (0,352 M) y  $H_2SO_4$  (2N). Este procedimiento reemplaza la renovación periódica de la solución, se neutraliza la solución y se restablece la concentración de iones  $Na^+$  y  $SO_4^{2-}$ . Como indicador de pH se utilizó fenolftaleína [4], registrándose el consumo de solución.

A las edades establecidas por la norma, se registra la longitud y el peso de las probetas. También se registra el aspecto visual de las probetas. Las mediciones se realizaron de acuerdo a la norma hasta los 12 meses y se extenderán hasta 18 meses. La expansión y la variación de peso reportadas es el promedio de seis barras. De acuerdo con la norma ASTM C 1157, para considerar el cemento mezcla como resistente a los sulfatos (ARS), la expansión no debe exceder el 0,05 % a los 6 meses o el 0,10 % a los 12 meses.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tiempo de fraguado y demanda de agua:** La demanda de agua del CPN fue similar a las pastas CPN+20%N y CPN+40%N, y fue ligeramente más alta (~ 7%) en las pastas

CPN+20%R y CPN+40%R. El tiempo de fraguado y la demanda de agua para la pasta de consistencia normal se presentan en la Tabla 3. La arcilla N presenta una reducción del tiempo de inicio de fraguado para ambos porcentajes de reemplazo. Por otro lado, todos los cementos mezcla retrasan el tiempo de fraguado final con respecto de la pasta de cemento control.

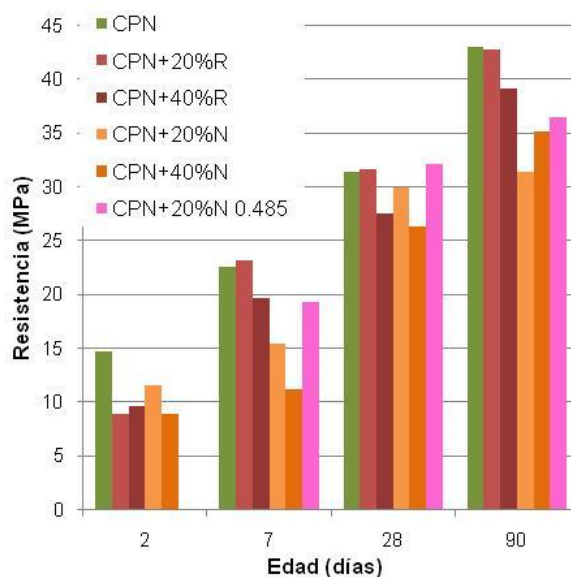
**Fluidez y resistencia a la compresión:** El mortero control (CPN) tiene una fluidez de 80 % y los morteros con 20 % y 40 % R mostraron una fluidez comparable con el control y mejoran la retención de agua. Los morteros con 20 % y 40 % N tienen una fluidez menor (50 %); y para el mortero CPN+20%N fue necesario aumentar la relación a/mc hasta 0,60 para alcanzar la fluidez del mortero patrón.

La Figura 1 muestra la resistencia a la resistencia a la compresión de todos los morteros. A los 2 días, la resistencia de los morteros con cementos mezcla es menor que la del mortero control. Para las arcillas calcinadas R, el mortero con 20 % de reemplazo alcanza la resistencia del control a los 7 días y el mortero con 40 % de reemplazo alcanza el 87 % del control. Por otro lado, los morteros con 20 % y 40 % N no superan el 70 % de la resistencia del mortero control. A los 28 días, los morteros con 20 % de reemplazo por ambas arcillas y una relación a/mc = 0,485 mantienen el nivel de resistencia del mortero control, mientras que los morteros CPN+40%R, CPN+20%N y CPN+40%N alcanzan el 87 %, 95 % y 84% de la resistencia a compresión del mortero control, respectivamente.

A los 90 días, los morteros con arcillas R alcanzan una resistencia comparable (1,05 y 0,91) al mortero control. Por el contrario, la resistencia para los morteros con arcillas calcinadas N desarrolla una resistencia menor alcanzando 73 % y 82 % debido a la mayor demanda de agua del mortero CPN+20%N. La arcilla calcinada roja (R) tiene una muy buena actividad puzolánica y los morteros desarrollan una resistencia a la compresión similar a la del mortero control.

**Tabla 3.** Tiempo de fraguado y demanda de agua.

| Pastas de cemento        |         | CPN  | CPN+20%R | CPN+40%R | CPN+20%N | CPN+40%N |
|--------------------------|---------|------|----------|----------|----------|----------|
| Demanda de agua (%)      |         | 27.0 | 28.5     | 29.8     | 27.3     | 27.6     |
| Tiempo de fraguado (min) | Inicial | 162  | 168      | 182      | 119      | 94       |
|                          | Final   | 430  | 490      | 526      | 452      | 497      |



**Figura 1:** Resistencia de los morteros.

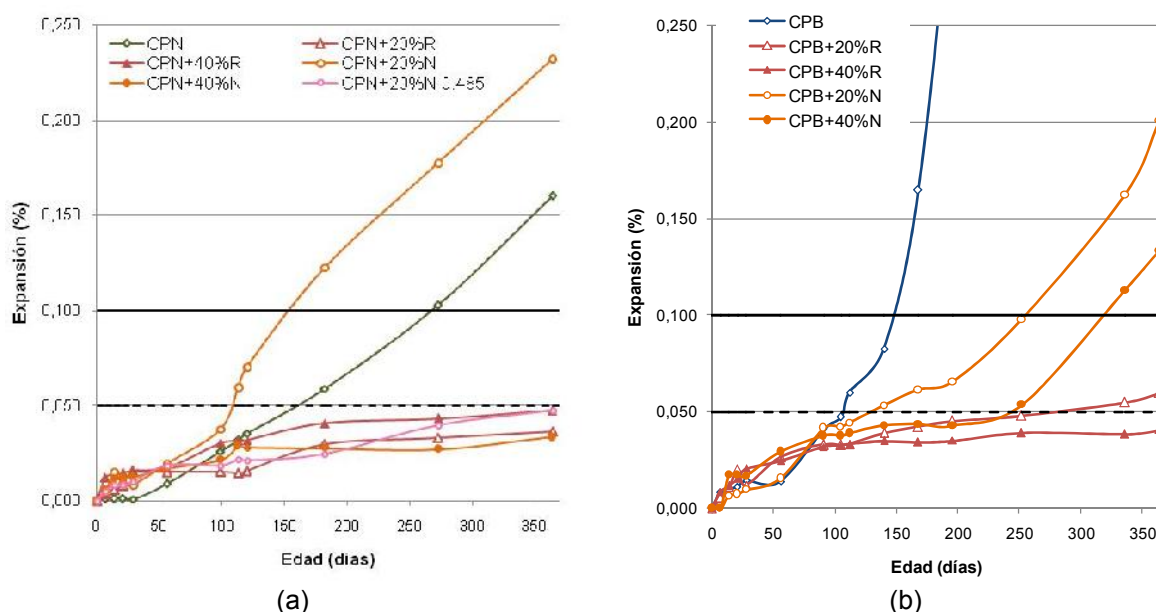
Sin embargo, la arcilla calcinada N presenta alguna transformación incompleta que causa la estimulación de la hidratación del cemento portland a edades tempranas, pero el progreso de la reacción puzolánica es limitado, desarrollando una baja resistencia a compresión a edades tardías.

**Resistencia al ataque por sulfatos:** La Figura 2 muestra la expansión en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de los morteros elaborados con arcillas illíticas calcinadas como adición.

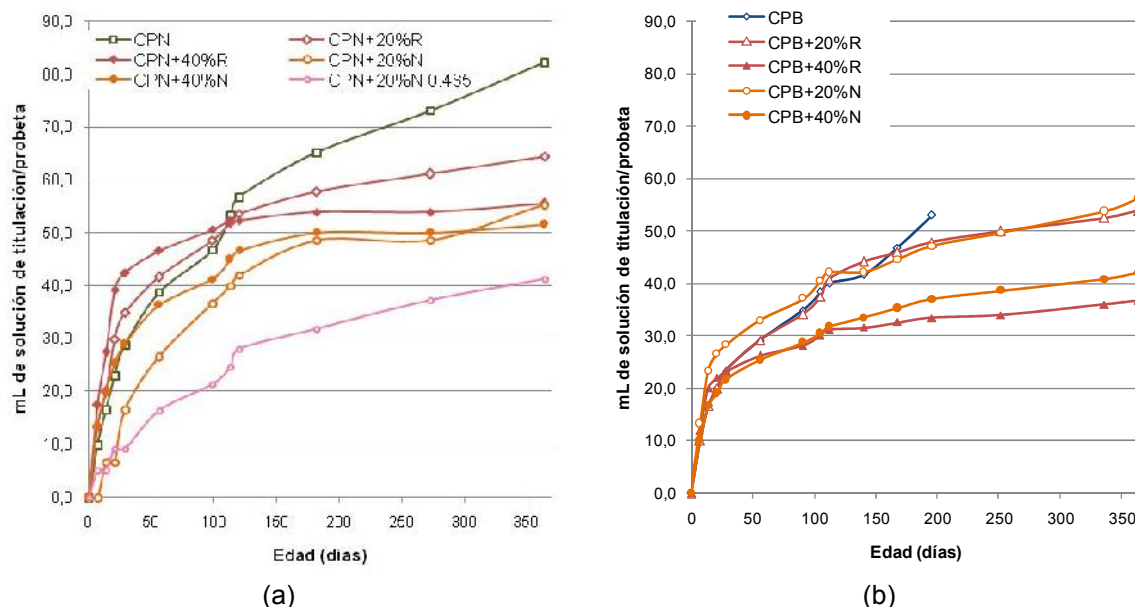
La Figura 2a muestra que el CPN tiene un comportamiento no resistente a los sulfatos, a pesar del bajo contenido de  $\text{C}_3\text{A}$ . La expansión del CPN a 180 y 365 días es 0,059 y 0,160 %, respectivamente. Este comportamiento es atribuido al elevado contenido de  $\text{C}_3\text{S}$  el cemento (63 %) [5]. Los morteros con adición de arcilla R, tanto de 20 % como de 40 % de adición, y el mortero con 40 % de arcilla N, muestran un comportamiento resistente a los sulfatos con una expansión menor al límite propuesto a 6 y 12 meses. El mortero con 20 % de arcilla N, y una relación a/mc de 0,60, muestra un comportamiento no resistente a los sulfatos, con una expansión de 0,123 % a los 6 meses y de 0,232 % a los 12 meses. Mientras que el mortero con 20 % de arcilla N y una relación a/mc = 0,485, muestra un comportamiento resistente a los sulfatos, con una expansión menor a 0,05 % a los 6 y 12 meses.

La Figura 2.b muestra la expansión en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de los morteros compuestos con CPB y arcillas illíticas calcinadas como adición. El CPB tiene un comportamiento no resistente a los sulfatos, ya que a los 146 días el mortero supera la expansión del 0,10 %. Los morteros con adición de la arcilla R tienen un comportamiento resistente a los sulfatos con una expansión menor al límite propuesto a 6 y 12 meses. El mortero con 20 % de arcilla N, muestra un comportamiento no resistente a los sulfatos, superando el límite 0,05 % a los 131 días (< 6 meses), y mostrando una expansión de 0,201 % a los 12 meses. El mortero CPB+40%N tiene un comportamiento no resistente a los sulfatos, ya que, aunque no supera el límite 0,50 % a los 6 meses, presenta una expansión de 0,133 % a los 12 meses.

**Consumo de solución:** En la Figuras 3 se muestra el requerimiento de solución por probeta a lo largo del tiempo.



**Figura 2:** Expansión en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de los morteros con arcillas illíticas calcinadas: a) Cemento portland normal (CPN); b) Cemento portland blanco.



**Figura 3:** Requerimiento de solución a lo largo del tiempo; (a) Morteros en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de CPN; (b) Morteros en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de CPB.

El mayor consumo ocurre a edades tempranas de ensayo, cuando los morteros todavía no han experimentado grandes expansiones. A mayor edad, el requerimiento de solución disminuye para la mayoría de los morteros en estudio.

La demanda de solución fue mayor para el mortero CPN que para los morteros que contienen arcilla.

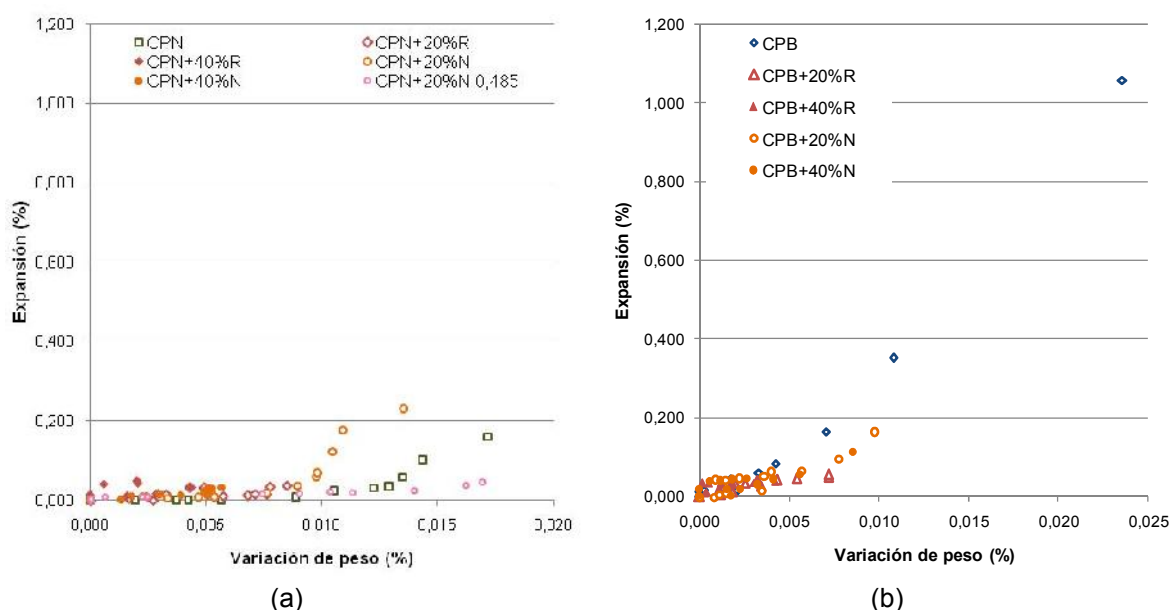
Los morteros compuestos con CPB requirieron menor volumen de solución por probeta en comparación con los morteros compuestos con CPN, a pesar de presentar mayores expansiones. Se observa que los morteros compuestos con CPB y 20 % de reemplazo por las arcillas R y N presentaron mayor demanda de solución que los correspondientes a reemplazos de 40 % de R y N.

La demanda de solución a temprana edad es atribuida a la mayor lixiviación de CH que ocurre a dichas edades, disminuyendo en el tiempo. Los morteros con 40 % de reemplazo por arcillas calcinadas presentan una demanda de solución de titulación menor debido a la dilución del cemento portland y a que la actividad puzolánica disminuye el contenido de CH.

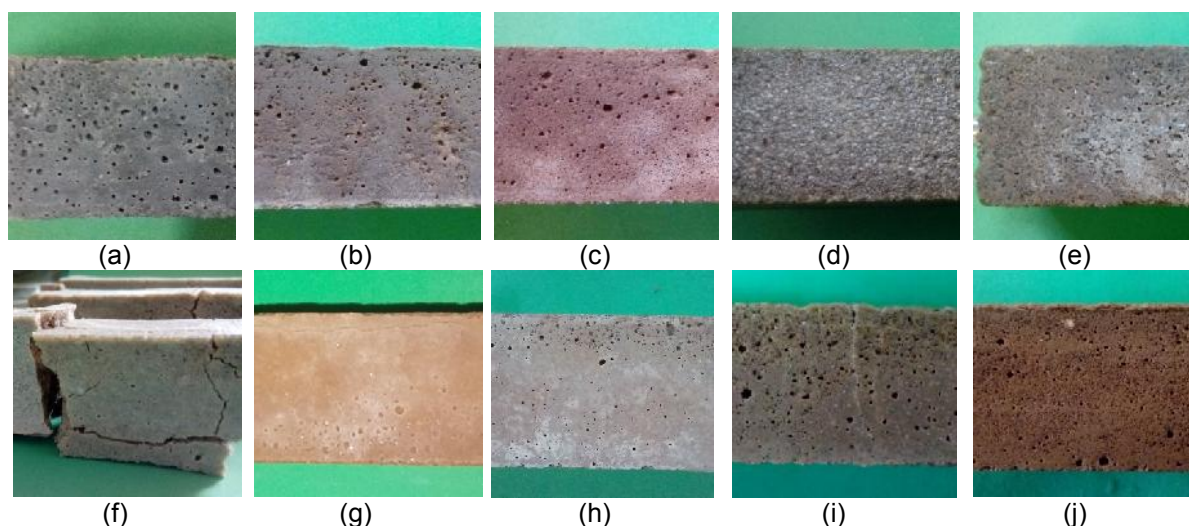
**Variación de peso:** En la Figura 4 se presenta la variación del peso vs. expansión. Se observa que para expansiones menores de 0,05 %, la tasa de aumento de peso es baja, pero al superar ciertos niveles de expansión, el incremento de peso ocurre con una mayor tasa de crecimiento. Este incremento del peso de las probetas se produce por el ingreso de solución a las probetas, por lo que sobre cierto umbral de expansión el ingreso de solución se facilita, la tasa de expansión aumenta, y su consecuente tasa de aumento de peso.

**Aspecto visual:** En la Figuras 5 se muestra el aspecto de las probetas a la edad de 12 meses. En el caso del CPB se presenta el aspecto visual a la edad de 11 meses, que fue el último registro que se realizó antes de su destrucción.

Se observa que los morteros de CPB presentan un mayor deterioro que los morteros elaborados con CPN. A su vez, los morteros con reemplazos de 40% por illitas calcinadas tienen un mejor aspecto que los respectivos morteros con 20% de reemplazo.



**Figura 4:** Variación de peso (%) vs. Expansión (%); (a) Morteros con CPN; (b) Morteros con CPB.



**Figura 5:** Aspecto visual (a) CPN, (b) CPN+20%R, (c) CPN+40%R, (d) CPN+20%N, (e) CPN+40%N, (f) CPB, (g) CPB+20%R, (h) CPB+40%R, (i) CPB+20%N, (j) CPB+40%N.

El mortero CPB+20%R que superó el límite 0,05 % presenta algunas fisuras en las proximidades de las aristas. Los morteros que superaron el límite 0,10 % presentan un mayor deterioro superficial, observándose fisuras (CPB y CPN+20%N) o desprendimiento de la pasta de cemento (CPN+20%N).

## CONCLUSIONES

Las dos arcillas estudiadas reducen la expansión producida por ataque de sulfatos, tanto en el cemento con bajo contenido de  $C_3A$  como en el de alto contenido de  $C_3A$ , excepto cuando el mortero presenta una mayor demanda de agua.

A mayores porcentajes de reemplazo de arcilla, la expansión es menor, en los dos cementos estudiados.

El consumo de solución disminuye para los morteros con arcilla respecto de los morteros de cemento patrón, siendo generalmente menor en los morteros con 40% de reemplazo de arcilla.

Cuando los morteros comienzan a expandirse, cambia la tasa de aumento de peso.

La adición de arcillas illíticas en la proporción apropiada a un cemento con un clinker adecuado permite elaborar cementos resistentes a los sulfatos.

## **REFERENCIAS**

- [1] R. Lemma, E.F. Irassar & V. Rahhal, "Calcined illitic clays as portland cement replacements". *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, K.Scrivener & A. Favier (Eds.), (2015), 269-276.
- [2] V. S. Ramachandran, "Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology". 2<sup>da</sup> ed, ed. V.S. Ramachandran. United States of America: Noyer Publication (1995).
- [3] S. Wild, J.M. Khatib, & M. O'Farrell, "Sulphate resistance of mortar, containing ground brick clay calcined at different temperatures". *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, (1997), 697-709.
- [4] M.Gonzalez, V. Rahhal, E.F. Irassar & H. Donza, "Resistencia a los sulfatos de cementos ARS con adición de filler y puzolana", *Proc. 1er. Congreso Internacional de Tecnología Del Hormigón*, (1998), 217-231.
- [5] M. A. González and E.F. Irassar, "Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C<sub>3</sub>A portland cement". *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, (1998), 1655-1667.