

ESTUDIOS PRELIMINARES DE DEFORMACIONES VOLUMÉTRICAS EN PASTAS DE CEMENTO PORTLAND CON LA ADICIÓN DE ARCILLAS CALCINADAS ILLÍTICAS

Rossetti Agustín¹, Cavalaro Sergio², Giaccio Graciela¹, Irassar Fabian³

(1) LEMIT-CIC. Avda 52 y 122, La Plata, (54)(221)4831142. elrosse@hotmail.com, (2) UPC – Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, España, (3) Facultad de Ingeniería - CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) Olavarría, Argentina

RESUMEN

Con el objetivo de reducir el impacto ambiental asociado a la producción del cemento, durante las últimas décadas porcentajes del clinker han sido reemplazados por materiales cementíceos suplementarios (SCMs). Entre estos, han cobrado importancia las arcillas calcinadas, ya que producen baja emisión de CO₂ durante su calcinación, por su composición mineralógica no son de interés para otras industrias y el costo es adecuado para ser utilizadas como SCMs. Este trabajo se centró en el estudio de los cambios dimensionales / volumétricos a temprana edad se centró este trabajo. Se seleccionaron dos arcillas calcinadas illíticas de la provincia de Buenos Aires. El objetivo fue realizar unas primeras estimaciones de las contracciones química y autógena, a temprana edad desde tiempo 0. Los estudios se realizaron en pastas (relación agua/material cementíceo 0,275) utilizando un Cemento portland tipo II / A-L, al cual se le incorporó como SCMs distintos porcentajes (10%, 20% y 30%) de arcillas illíticas calcinadas.

Palabras claves: Arcilla calcinada illítica, pasta, contracción autógena, contracción química

INTRODUCCIÓN

En la industria del cemento es creciente la tendencia a usar materiales suplementarios cementíceos (SCMs), los más empleados son la escoria de alto horno, el filler calcáreo y las puzolanas naturales. Su empleo está justificado tanto por razones económicas como ambientales. Se preve que las proyecciones de consumo de cemento en los próximos años será muy elevada y por otro lado, la producción de estos SCMs no será suficiente para cubrir las demandas del mercado mundial, en particular en los países en vías de desarrollo.

Surgen así las arcillas calcinadas, presentando las caolinitas, las illitas y las montmorillonitas un contenido adecuado de aluminio en su estructura. Si bien existen varios estudios sobre el desempeño de las arcillas caoliníticas en el hormigón, son pocos los referidos a las arcillas illíticas.

Las arcillas illíticas son uno de los minerales arcillosos más abundantes en la corteza terrestre. Proviene de la alteración de feldespatos y micas, y adquieren propiedades puzolánicas cuando son térmicamente activadas (~950 °C) causando la deshidroxilación y el colapso de su estructura para formar un compuesto silico-aluminoso amorfo [1, 2].

Conocida la capacidad puzolánica de estas arcillas calcinadas, otros aspectos tecnológicos de la adición de materiales finos deben ser estudiados, entre ellos la estabilidad volumétrica en pasta, mortero y hormigones que es muy importante para prevenir la fisuración.

La contracción autógena se refiere a una reducción aparente de volumen o cambio de longitud del cemento hidratado bajo condiciones isotérmicas y sin liberación de agua al medio [3]. Este fenómeno es causado por la continua hidratación del cemento luego de la formación de una estructura inicial resistente en la pasta y puede ser explicado por la teoría de la presión capilar que se genera en pastas de baja relación a/c [4].

Generalmente, la contracción autógena se manifiesta a temprana edad dentro de las primeras 24 horas luego de preparada la mezcla, pero la matriz de la pasta es más propensa a la fisuración durante las primeras 12 horas [5]. Durante este periodo, la resistencia a la tracción de la pasta es muy baja para resistir las tensiones causadas por la deformación volumétrica. La adición de materiales cementídeos suplementarios, modifican estos comportamientos. Las adiciones minerales tienden a la densificación y refinamiento de la estructura interna de poros, las características mecánicas, durables y los fenómenos autógenos son modificados al incorporar estas adiciones [6]. Por ejemplo, la adición de humo de sílice al cemento incrementa la contracción autógena producto del mayor consumo de agua durante la hidratación y la reacción puzolánica a edades tempranas [7]. La contracción autógena genera microfisuras en el esqueleto sólido de la pasta, disminuyendo la durabilidad. El curado ineficiente en ambientes secos puede provocar simultáneamente la contracción por secado como la contracción autógena [8]. Para estudiar la contracción autógena, ésta se mide como cambios volumétricos o como cambios de longitud. Más allá del método seleccionado, al medir deformaciones, generalmente lo que se mide es una combinación de contracción autógena, contracción química, contracción por secado y deformaciones volumétricas por procesos térmicos que hay que poder identificar separadamente [9].

La contracción química se refiere a los cambios de volumen a edades tempranas de hidratación, que ocurre al formarse los compuestos del cemento hidratado, ya que estos al combinarse químicamente poseen menor volumen que los compuestos (cemento y agua) antes de combinarse [10]. La contracción química, como medida de reducción de volumen absoluto, es considerada como la fuerza de la contracción autógena que representa los cambios externos de volumen del hormigón considerando todos sus vacíos [11]. La Figura 1 muestra la relación entre las definiciones de contracción autógena y química al hidratarse el cemento portland. Luego de formarse la estructura inicial de la pasta durante la hidratación, la hidratación continua genera la formación de vacíos en la matriz del esqueleto sólido. En este punto el valor de la contracción autógena es menor que la contracción química, ya que la primera mide la reducción aparente del volumen, mientras el valor acumulado de los vacíos se considera a la química.

En estado plástico los términos “contracción química” y “contracción autógena” podrían usarse indistintamente, pero estudios realizados por Holt [12], han mostrado que la contracción autógena y la química no son equivalentes en hormigones con relación a/c menor a 0,3.

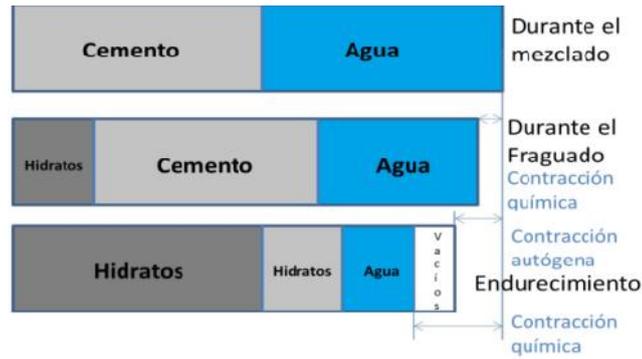


Figura 1: Contracción química y autógena durante la hidratación del cemento.

El objetivo de este trabajo es poder realizar unas primeras estimaciones a edades tempranas desde el fin del mezclado, de estas deformaciones en pastas elaboradas con cementos ternarios compuestos por clinker, filler y distintos porcentajes de arcilla calcinada illíticas (10,20 y 30 %), para luego en trabajos futuros poder discriminar estas distintas deformaciones y poder desarrollar un conocimiento más profundo sobre estos procesos difíciles de medir y de interpretar.

EXPERIENCIAS

Materiales y procedimientos: Se utilizaron un cemento portland tipo CEM II/A-L (IRAM CPF 40) con 10 % de filler calcáreo y dos arcillas illíticas calcinadas de la zona de Olavarría identificadas por su color: Roja (R) y Naranja (N). Ambas arcillas fueron trituradas (tamaño aproximado 5 mm), calcinadas en una mufla de laboratorio (rampa de calentamiento 10,5 °C/min hasta alcanzar los 950 °C y tiempo de residencia de 90 minutos) y enfriadas en el horno. Luego, se molieron en un molino de bolas de laboratorio hasta obtener un parámetro d90 en la curva de PSD menor a 45 µm. En la Tabla 1 se informa la composición química del cemento proporcionada por el fabricante y las de las arcillas determinadas mediante XRF. Los patrones de DRX muestran que ambas arcillas calcinadas presentan un pico muy débil de illita verificando su deshidroxilación y desestructuración, la arcilla R posee cuarzo y hematita como compuestos cristalinos, mientras que la arcilla N presenta: cuarzo, hematita, oligoclasa y espinela. La densidad, el retenido en el tamiz 75 y 45 µm, la superficie específica Blaine y la distribución del tamaño de partículas (PSD), fue determinada mediante el granulómetro laser (Malvern Mastersizer 2000) se informan en la Tabla 2. Resultados previos de morteros con reemplazos de 20 a 40 % de cemento Portland por arcilla mostraron que R alcanza a los 28 días entre el 93% y 99% de la resistencia del patrón y entre el 73% y 81% para la arcilla N.

Se elaboraron pastas con una relación agua/material cementante 0,275 en las que 0, 10, 20 y 30 % de arcilla calcinada se incorporó al cemento (porcentajes en peso). Las pastas se identifican con el porcentaje y tipo de arcilla empleada. Sobre las siete pastas se determinó la variación dimensional y la temperatura. Complementariamente, se determinó el tiempo de fraguado de las pastas (ASTM C 191).

Tabla 1. Composición química de las arcillas calcinadas y el cemento, %.

Arcilla/ Cemento	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PxC
R	0,33	66,30	16,28	9,23	1,46	<0,01	5,60	0,08	0,76	0,09	0,58
N	1,13	63,43	18,32	7,89	2,71	0,04	4,29	1,52	0,90	0,06	0,19
CEM II/A-L	62,48	17,61	4,04	3,53	1,69	3,21	0,83	0,13	-	-	6,42

Tabla 2. Características físicas del cemento y las arcillas calcinadas.

Propiedad / Material	Densidad	Retenido en tamiz, %		Distribución de partículas			Sup. Esp. Blaine, m ² /kg
		75 μm	45 μm	d ₁₀ , μm	d ₅₀ , μm	d ₉₀ , μm	
R	2.63	0.98	4.73	1.62	8.76	33.65	552
N	2.65	4.02	5.68	1.29	7.34	36.95	724
CEM II / A-L	3.05	--	--	2.39	15.7	48.0	1.88*

*área específica determinada mediante BET (m²/g)

Los cambios volumétricos se midieron en un ambiente de temperatura y humedad controlados utilizando un dispositivo el cual registra en forma automática los cambios de longitud a partir del llenado del molde (t=0). El dispositivo empleado (Figura 2) consta de un molde de acero de 40 x 40 x 160 mm (Figura 2a), con un lateral móvil en contacto con un LVDT (Figura 2b) que mide la deformación longitudinal. Este dispositivo fue diseñado para medir expansiones, y se incorporó al cabezal móvil un tornillo de ~4 cm hacia el interior de la probeta para que la pasta arrastre el cabezal y mida las deformaciones longitudinales en ambas direcciones. Para evitar la fricción y adhesión de la pasta con las caras del molde, este fue cubierto con una capa de teflón y aceite. Luego de llenada y compactada la probeta se cubrió con un film impermeable y se introdujo una termocupla para medir la temperatura en el interior de la pasta (Figura 2c). El dispositivo se colocó en un recipiente con agua en la base y fue cubierto con una tapa para controlar la temperatura (22 °C) y la humedad (>95%) (Figura 2d). Durante el ensayo, la adquisición de datos (LVDT y termocupla) se produjo cada 2 minutos hasta las 48 – 72 horas.

Descripción de los procesos de deformación: La curva de variación longitudinal a edad temprana mide la envolvente de varios procesos: reabsorción del agua de exudación que causa expansión; crecimiento de los cristales de ettringita, crecimiento de los cristales de portlandita, reacción topoquímica producida por la hidratación del C₃S, dilatación térmica producto de las reacciones exotérmicas de la hidratación del cemento. Según Holt [13] las deformaciones a temprana edad se pueden definir en distintas zonas como muestra la Figura 3.

Zona A: Contracción química debido al proceso de hidratación entre 30 y 90 min. A partir de los 90 min comienza a formarse el esqueleto sólido. Existen limitaciones del instrumental para medirlo correctamente.

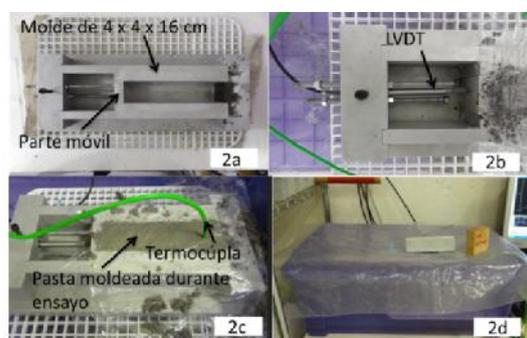


Figura 2: a) Dispositivo utilizado para medir deformaciones, b) LVDT, c) Pasta moldeada con la termocupla lista para medir temperatura interna, d) Dispositivo dentro de recipiente listo para comenzar el ensayo.

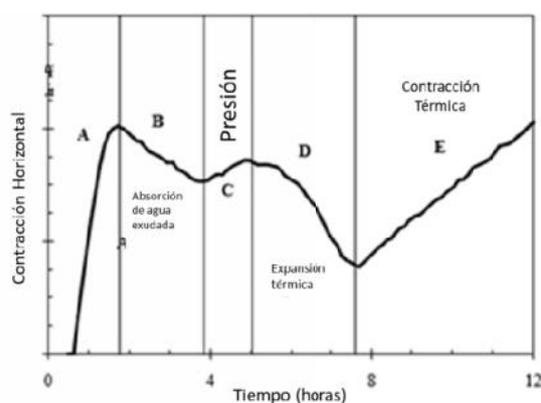


Figura 3: Deformaciones en mortero según Holt. (Holt Tesis).

Zona B: La exudación es reabsorbida causando expansión cuando se forma el esqueleto sólido de la pasta (90 min a 4 horas).

Zona C: Generación de las presiones capilares que causan la contracción autógena y la expansión térmica por el calor de hidratación. La expansión térmica compensa a la contracción autógena, este fenómeno dura una hora aproximadamente.

Zona D: La hidratación del cemento produce expansión debido al aumento de la temperatura que supera a la contracción autógena y hay un aumento de volumen.

Zona E: Finalizado el calor liberado por la hidratación del cemento inicialmente, comienza una contracción por enfriamiento de la probeta. Adicionalmente se va generando una contracción autógena y química, producto de la presión capilar. En algún punto el enfriamiento de la probeta llegara a su fin y se encontrara en equilibrio con el ambiente. La contracción química y autógena continuará desarrollándose lentamente por varios días, hasta finalizar la hidratación completamente.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

La Figura 4 muestra los resultados medidos de deformaciones longitudinales y la temperatura de la pasta de cemento CEM II – AL registradas durante cinco días (120 horas). La Tabla 3 muestra el tiempo de fraguado para las pastas estudiadas.

Desde el inicio de la medición (tiempo 0) y hasta ~90 min se observa una contracción en la curva de deformaciones llegando al máximo de 320 $\mu\text{m}/\text{m}$ producto de la contracción química y asentamiento plástico (zona A) mientras que la temperatura desciende levemente. Pasados los 90 minutos, ambas curvas presentan un punto de inflexión que ocurre en correspondencia cuando la pasta comienza a fraguar, se libera calor de hidratación y se desarrolla el esqueleto sólido de elevada conectividad donde el agua se desplaza libremente por el interior de la pasta. Este proceso genera una expansión de ~170 $\mu\text{m}/\text{m}$ hasta las 4 horas (fraguado final). Esta expansión atribuida al calor de hidratación produce el calentamiento del agua libre y en cierta medida de agua reabsorbida (zona B). Entre las 4 y 6 horas ya finalizada la formación del esqueleto sólido por el proceso de fraguado, se generan presiones capilares debido a que la hidratación ha causado una estructura de poros que impide el libre movimiento del agua en la pasta endurecida (zona C).

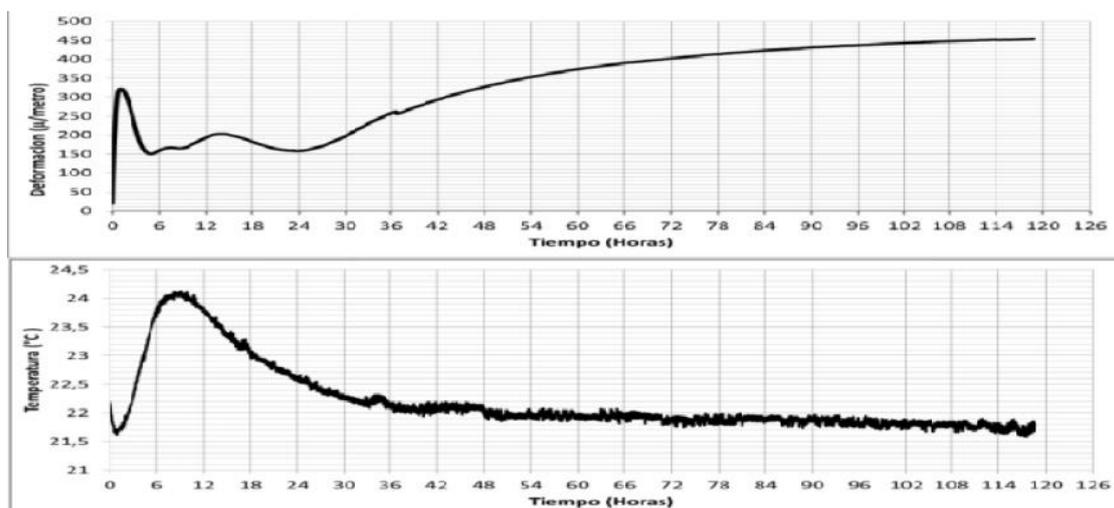


Figura 4: Deformaciones medidas en cemento CEM II – AL.

Tabla 3. Tiempo de Fraguado de las pastas estudiadas.

Pasta	100% Cto	10%R	10%N	20%R	20%N	30%R	30%N
FI (min)	185	170	175	180	185	178	195
FF (min)	245	248	243	240	255	297	308

A partir de este punto se genera una competencia entre la presión capilar y la temperatura ganando la presión y generándose una pequeña contracción hasta estabilizarse. La presión capilar se desarrolla luego de que se ha formado el esqueleto sólido. Entre las 6 y 10 horas, existe una estabilidad volumétrica y térmica de la pasta alcanzado un máximo de temperatura (~ 10 horas). Luego, la deformación muestra una contracción menor a 60 $\mu\text{m}/\text{m}$ atribuida a la desaceleración de la liberación de calor por hidratación y comienza el enfriamiento de la pasta, se generan presiones capilares y es el inicio de la contracción autógena (zona E). Entre las 14 y 24 horas, se desarrolla una expansión menor a 90 $\mu\text{m}/\text{m}$ a pesar que la curva térmica indica un enfriamiento continuo de la pasta hasta estabilizarse con la temperatura ambiente las 36 horas. Es decir que el proceso de expansión que ocurre entre las 10 y las 24 horas es independiente de la temperatura y puede ser atribuido a la formación de ettringita. Luego de 24 horas, la contracción comienza debido a la combinación de contracción térmica, química y autógena. Luego de las 36 horas la temperatura se estabiliza y sólo se desarrolla la contracción autógena y química alcanzando los 300 $\mu\text{m}/\text{m}$ a las 120 horas.

La Figura 5 muestra los resultados en las pastas elaboradas con cemento y distintos porcentajes de reemplazo por arcilla calcinada R. En el inicio, a medida que aumenta el porcentaje de adición el pico inicial, asociado a contracción química es menor debido a la disminución de la masa de cemento que reacciona (zona A). Para el 10% de arcilla, este máximo de deformación ocurre antes que en la pasta de CEM II – AL, fenómeno que podría estar asociado al efecto filler que causa la arcilla que estimula la hidratación del cemento y compensa la dilución, razón por la cual es mayor que los otros porcentajes estudiados. La expansión por este fenómeno es 100 $\mu\text{m}/\text{m}$ similar al patrón. Luego de 90 minutos, se desarrolla el esqueleto sólido y se manifiesta la expansión por la reabsorción del agua libre y dilatación térmica, la cual disminuye con el aumento del contenido de arcilla. Cuando se incrementa el contenido de arcilla, la temperatura de la pasta y la cantidad de agua libre disminuye por su mayor capacidad de retención de agua y causa una menor expansión (zona B). A partir de las 4 horas, la contracción se desarrolla en todas las pastas, estas ocurren mientras que la temperatura aumenta, lo que indica que la presión capilar en el esqueleto sólido está impulsando la contracción autógena (fraguado final); a medida que aumenta el contenido de arcilla la contracción total en este punto es menor (aproximadamente 100, 130 y 200 $\mu\text{m}/\text{m}$ para 30, 20 y 10 % de reemplazo) producto de la menor disponibilidad de cemento hidratándose. La evolución de la temperatura es similar en tiempos, pero la temperatura máxima (~10 h) es menor cuando aumenta el reemplazo de arcilla debido al efecto de dilución. A las 12 horas, se observa que la curva de deformación alcanza un máximo que corresponde al momento en que se estabilizan la expansión térmica y la presión capilar (zona E), luego se desarrolla una expansión para el patrón y el cemento con 10 y 20 % de reemplazo, pero el mismo no se observa para el cemento con 30% de reemplazo. Una primera hipótesis para explicar este comportamiento es que la relación a/c efectiva es 0,40 (0,278/0,70, calculo que surge de dividir la relación agua/material cementante utilizada sobre el total del porcentaje de cemento), incrementando el agua libre en la pasta lo que disminuye la presión interna que causa la contracción autógena. Pasadas las 24 horas, se alcanza la estabilidad térmica con el ambiente y sólo se registra contracción (química+autógena). Se observa que la pasta con 30% de arcilla posee una mayor contracción luego de la estabilización térmica, pero a las 60 horas las curvas de deformación convergen en un mismo valor de contracción. La pasta con 10 % de arcilla solo se midió hasta las 48 horas.

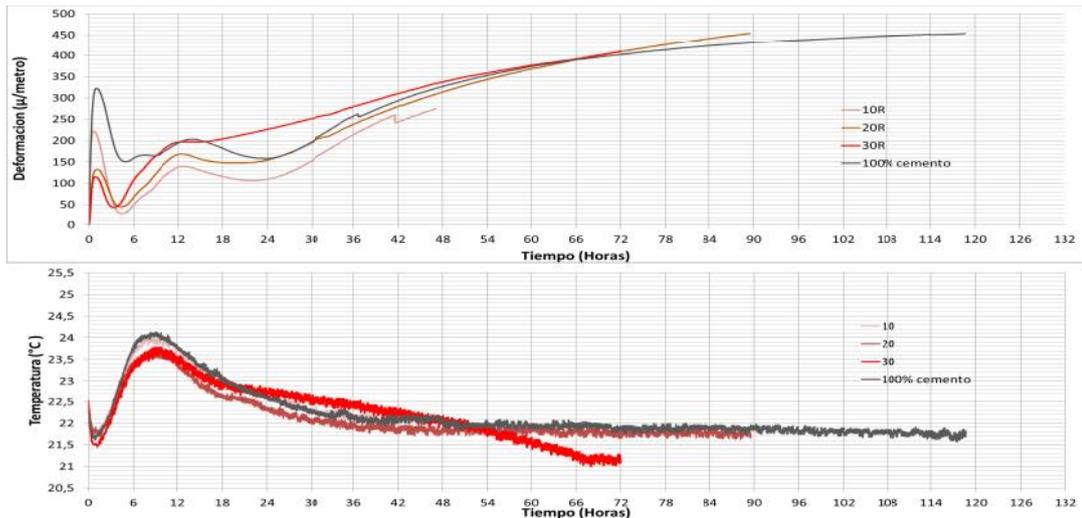


Figura 5: Deformaciones medidas en pastas con 10, 20 y 30 % de arcilla calcinada Roja.

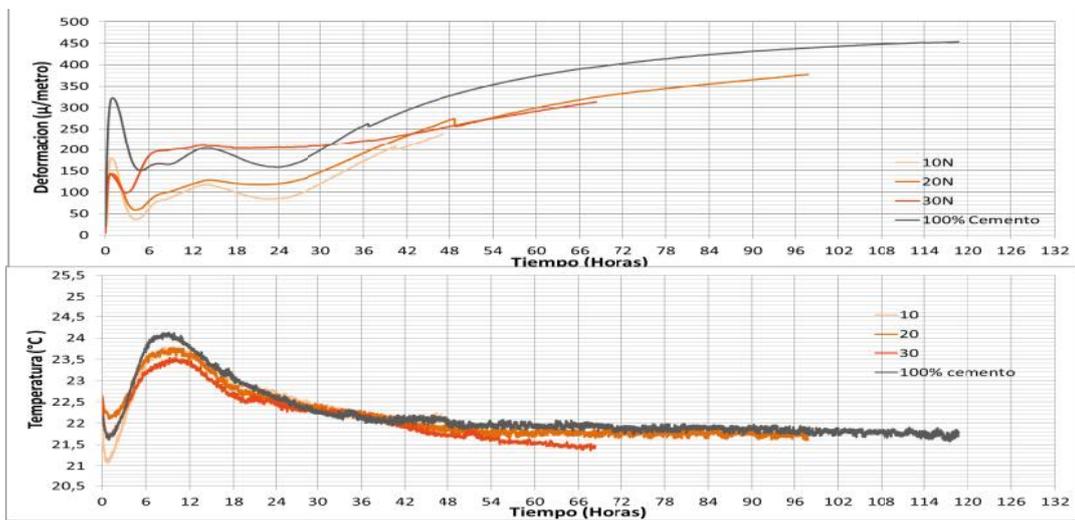


Figura 6: Deformaciones medidas en pastas con 10, 20 y 30 % de arcilla calcinada Naranja.

La Figura 6 muestra los resultados de las pastas elaboradas con arcilla calcinada N. Como ocurrió para la arcilla R, la deformación inicial es menor que la correspondiente al CEM II – AL. Luego del inicio del fraguado (90 minutos), se forma el esqueleto sólido y ocurre la expansión térmica y por reabsorción del agua libre para las pastas con 10 y 20 % de reemplazo, mientras que esta expansión es mucho menor para el 30% de reemplazo (zona B). La contracción por presión capilar aparece aproximadamente a las 4 horas y es compensada por la expansión térmica hasta estabilizarse a las 14 horas donde no hay variación de volumen debido al equilibrio entre la contracción química-autógena, y el enfriamiento.

Desde las 14 hasta ~24 horas, las pastas con 10 y 20 % de reemplazo presentan una leve expansión, siendo más pronunciada en la pasta con 10%, lo que se puede atribuir a una menor relación agua-cemento efectiva. La pasta con 30 % de reemplazo manifiesta una contracción luego de 4 h y la deformación se mantiene constante hasta las 36 horas, cuando se incrementa la contracción (autógena y química), sin la influencia térmica ya que la pasta ha alcanzado el equilibrio con el ambiente. Para la arcilla N, la contracción final de la pasta (96 h) es menor que la correspondiente al patrón con un valor similar (280 $\mu\text{m}/\text{m}$) para los tres porcentajes de reemplazo estudiados. Este comportamiento se atribuye a la menor reactividad que la arcilla roja.

La diferencia de comportamiento de ambas arcillas puede justificarse considerando que la arcilla N tiene mayor actividad inicial que la R debido a su mayor superficie específica, esto fue verificado por medio de ensayos de calorimetría.

CONCLUSIONES

De los estudios preliminares de deformación en las pastas de cemento con arcilla illítica surgen las siguientes conclusiones:

Los cambios volumétricos determinados mediante un dispositivo experimental de medición directa aporta información sobre los distintos estados de la pasta como así también de los gradientes térmicos en cementos mezcla con arcillas calcinadas.

La curva de deformaciones correspondiente al cemento patrón presenta mayor cantidad de puntos de inflexión que al adicionar los distintos porcentajes de arcillas calcinadas, una primera explicación a esto es que a medida que se aumenta el contenido de adición, la relación agua-cemento efectiva va aumentando, y esto causa un sistema interno menos confinado y menos restrictivo.

Los fenómenos volumétricos descritos por Holt (en morteros) que se compararon con los resultados medidos para la realización del presente trabajo (en pastas) manifiestan un comportamiento similar lo que permite estimar lo que está ocurriendo en el material a edades tempranas durante la hidratación del cemento adicionando distintos porcentajes de arcillas calcinadas.

Para la pasta con adición de arcilla roja las contracciones finales se estabilizan y son similares a las del patrón, mientras que para la arcilla naranja las contracciones para todos los porcentajes fue menor. Se necesitan hacer ensayos a edades mayores para ver cuál es la tendencia final.

REFERENCIAS

- [1] R. Lemma, E.F. Irassar & V. Rahhal, Calcined illitic clays as portland cement replacements. In K.Scrivener & A. Favier (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete* (2015) 269-276. DOI: 10.1007/978-94-017-9939-3_33
- [2] V. S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*. 2nd ed, ed. V.S. Ramachandran. United States of America: Noyer Publication (1995)
- [3] A. Williams, A. Markandeya, Y. Stetsko, K. Riding, A. Zayed, Cracking potential and temperature sensitivity of metakaolin concrete, *Constr. Build. Mater.* 120(2016) 172–180
- [4] P. Lura, O.M. Jensen, K. van Breugel, Autogenous shrinkage in highperformance cement paste: an evaluation of basic mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 33 (2) (2003) 223–232.
- [5] K. Van Breugel, N. Van Tuan, Autogenous Shrinkage of HPC and Ways to Mitigate it, *Trans Tech Publ*, 2015.
- [6] R.D. Recommendation, P.D.R. De La Rilem, Creep and shrinkage prediction model for analysis and design of concrete structures-model B3, *Mater. Struct.* 28 (1995) 357–365.
- [7] W. Li, Z. Huang, T. Zu, C. Shi, W.H. Duan, S.P. Shah, Influence of nanolimestone on the hydration, mechanical strength, and autogenous shrinkage of ultrahigh-performance concrete, *J. Mater. Civ. Eng.* 28 (1) (2015) 04015068.
- [8] R. Henkensiefken, D. Bentz, T. Nantung, J. Weiss, Volume change and cracking in internally cured mixtures made with saturated lightweight aggregate under sealed and unsealed conditions, *Cement Concr. Compos.* 31 (7) (2009) 427–437.
- [9] Z. Bazant, J. Chern, Concrete creep at variable humidity: constitutive law and mechanism, *Mater. Struct.* 18 (1) (1985) 1.

- [10] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, Mechanisms of cement hydration *Cem. Concr. Res.* 41 (12) (2011) 1208–1223.
- [11] P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, V. Baroghel-Bouny, Predicting Ca (OH) 2 content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach, *Cem. Concr. Res.* 34 (2) (2004) 255–265.
- [12] E. Holt, Contribution of mixture design to chemical and autogenous shrinkage of concrete at early ages, *Cem. Concr. Res.* 35 (3) (2005) 464–472.
- [13] E. Holt, E.E. Holt, Early age autogenous shrinkage of concrete, Technical Research Centre of Finland. 2001.

