

# CEMENTOS MEZCLA CON FILLER CALCÁREO Y/O ARCILLAS ILLÍTICAS CALCINADAS: HIDRATACIÓN EN AMBIENTES CON SULFATOS.

Agustin Rossetti<sup>1</sup>, Dario Falcone<sup>2</sup>, Tai Ikumi<sup>3</sup>, Ignacio Segura<sup>4</sup> y Edgardo F. Irassar<sup>5</sup>

<sup>1,2</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CICPBA- LEMIT, La Plata, Argentina. Email: durabilidad@lemit.gov.ar

<sup>3,4</sup> Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Universitat Politècnica de Catalunya Barcelona Tech, Jordi Girona 1-3, C1, E-08034 Barcelona, España.

<sup>5</sup> Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), B7400JWI Olavarría, Argentina. email: firassar@fio.unicen.edu.ar

## RESUMEN

El ataque por sulfatos al cemento portland hidratado es un fenómeno conocido en el ámbito de la tecnología del hormigón. Sin embargo, aún quedan dudas como es el mecanismo por el cual se produce este ataque. En general las construcciones de hormigón donde este fenómeno sucede, son obras masivas como pilotes de puentes, tabiques, construidas in situ debido a su gran tamaño y entrando en contacto con soluciones de sulfato (si las hay) desde el momento que la estructura fue construida. Sin embargo, los métodos de ensayo a nivel laboratorio para evaluar un cemento con adiciones frente al ataque de los sulfatos, exige un periodo de curado previo de las probetas antes de ser expuestas a la solución de sulfato. En este trabajo se evaluó la capacidad de un cemento mezcla con filler calcáreo y arcillas calcinadas illíticas para controlar el ataque producido por sulfatos, aplicando la norma IRAM 1635, método de la barra de mortero expuesta una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Como complemento a la edad de 1 año expuestas en sulfatos, los materiales fueron evaluados mediante SEM y EDS implementando una metodología novedosa que consiste en generar perfiles de composición de los compuestos como así también "SEM-EDS plots" o mapas los cuales son útiles para interpretar para distintas profundidades la convivencia tanto de los compuestos producto del ataque como así también los propios de la hidratación. Los resultados muestran que la adición de 30% de arcilla calcinada illítica a un cemento con alto contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  puede controlar el ataque de los sulfatos sin curado previo.

**Palabras claves:** Arcilla calcinada illítica, ataque por sulfatos a edad temprana, sin curado previo.

## INTRODUCCION

Las arcillas illíticas, abundantes en la provincia de Buenos Aires, se presentan como una buena opción para ser usadas como material cementicio suplementario (MCS) al ser calcinadas. Durante el proceso de calcinación a 950 °C [1] la estructura de la illita colapsa para formar un material amorfo [2] con propiedades puzolánicas cuando es combinado con el cemento portland. El ataque externo por sulfatos (AES) es un fenómeno complejo que afecta a los materiales de base cementicia y, entre otras variables, depende de las

características químicas-mineralógicas del cemento y las adiciones utilizadas. Una buena resistencia frente a este ataque está asociada con una matriz compacta que evite el ingreso de los iones agresivos y un bajo contenido de portlandita (CH) que limita la formación de etringita [3]. Cabe mencionar que las obras masivas de hormigón, como son diques, pilotes, pilares de puentes, entre otros, debido a su gran tamaño son construidos *in situ* y entran en contacto con el agua o los suelos agresivos desde el momento que son fabricados. Sin embargo, los ensayos de laboratorio normalizados para caracterizar los cementos como resistentes al AES requieren curar varios días en agua al material en estudio previo a su exposición a la solución de sulfatos [4].

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento de cementos con la adición de filler e illita calcinada frente al ataque por sulfatos sin curado previo en agua. Dos cementos binarios, uno con 30% de filler y el otro con 30% de arcilla calcinada illítica, y un cemento ternario con 15% de filler y 15% de arcilla calcinada illítica fueron evaluados mediante la expansión de barras de mortero frente a una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  siguiendo los lineamientos de la norma IRAM 1635. Al año de exposición, los morteros expuestos fueron analizados microestructuralmente mediante SEM y EDS. Los estudios de EDS incluyen una metodología novedosa la cual consiste en generar perfiles de composición elemental del mortero atacado y con estos valores puntuales se elaboraron los mapas composicionales (SEM-EDS plots [5]) donde se pueden determinar para cada profundidad de la muestra los compuestos predominantes que se han formado debido a la hidratación o al ataque de los sulfatos.

## MATERIALES Y METODOS

Para estos estudios se utilizaron un cemento portland normal (CPN) CEM I 52.5 R con alto contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  (12,75%), un filler calcáreo (FC) de alta pureza y una arcilla illítica calcinada (IC) proveniente de la provincia de Buenos Aires. La composición química de estos materiales se informa en la Tabla 1.

La arcilla illítica proveniente de una cantera aledaña a la ciudad de Olavarría (Provincia de Buenos Aires) fue calcinada a 950 °C en un horno de laboratorio y luego molida hasta alcanzar una finura tal que el 90 % de las partículas fuesen menores a 45  $\mu\text{m}$ . El análisis de DRX revela que la IC está completamente deshidroxilada y la formación de hematita, donde el cuarzo se mantiene como una impureza. La IC cumple con los requerimientos para ser considerada como puzolana tipo N según ASTM C 618 y el ensayo de Frattini fue positivo luego de los 14 días [1].

**Tabla 1.** Composición química y pérdida por calcinación de los materiales estudiados

Material	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	PxC
CPN	60,92	19,5	5,90	1,70	2,10	3,50	0,78	0,35	3,00
FC	59,53	<0,01	1,10	0,52	0,48	0,06	0,060	<0,01	39,98
IC	0,33	66,30	16,28	9,23	1,46	<0,01	5,60	0,08	0,58

Los cementos mezcla elaborados con estos materiales fueron diseñados con un reemplazo del 30% en peso de cemento por el MCS. De este modo, todos poseen el mismo contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  y por lo tanto el comportamiento frente al ataque de los sulfatos es atribuible a los efectos que produce el MCS. Se diseñaron tres cementos: dos cementos binarios uno con 30% de filler y otro con 30% de arcilla calcinada, y un cemento ternario con 15% de filler + 15% de arcilla calcinada. Las nomenclaturas adoptadas fueron C30F, C30R y C15F15R, respectivamente.

Para evaluar estos cementos frente al ataque de sulfatos, se siguieron los lineamientos establecidos en la norma IRAM 1635 [6], pero el curado de las probetas fue diferente. Las

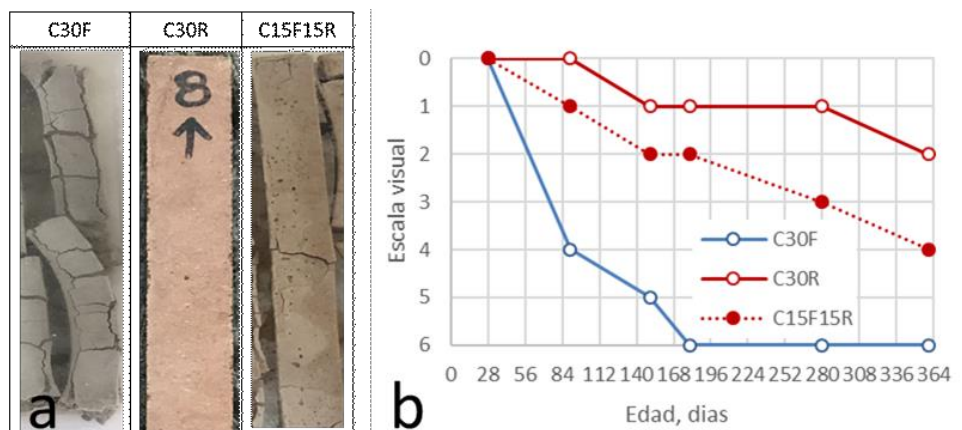
probetas de mortero (25 x 25 x 297) mm fueron moldeadas por cada cemento en estudio con una relación a/mc = 0,485 y una relación cemento/arena 1:2,75. La norma propone curar las probetas luego de su moldeo en agua a 38 °C hasta que se alcance una resistencia de 20 MPa. Para este trabajo, las probetas fueron moldeadas, desmoldadas a las 24 horas, e inmersos en agua durante otras 24 horas. A las 48 horas, se registró la lectura inicial y las probetas fueron sumergidas en una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,352M (50 g/l) a 20 °C. Se determinó el cambio de longitud a los 7, 14, 21, 28, 56, 91, 105, 120, 180 y 365 días y se renovó la solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> luego de cada medición de longitud. Durante cada medición, se realizó una inspección visual de cada probeta analizando la presencia de fisuras, exfoliaciones, pérdida de masa según una escala. La expansión reportada es el promedio de seis probetas para cada cemento estudiado. La norma IRAM 50001 establece que un cemento es altamente resistente a los sulfatos (ARS) cuando aplicando el ensayo IRAM 1635 las expansiones son menores a 0,05 % a los 6 meses y 0,10% al año.

Finalizado el ensayo IRAM 1635 a la edad de un año, para los cementos C30R y C15F15R se seleccionó una probeta y se realizaron ensayos de SEM y EDS. Para ello se tomó un trozo de cada probeta, se la acondiciono con grafito y plata y se analizaron topográficamente mediante SEM y EDS los compuestos de hidratación y ataque. Por otro lado, a estas probetas se le corto una feta tangencial, y las muestras fueron impregnadas en resina y pulidas. Con las muestras listas, mediante un sistema EDS acondicionado con patrones de referencia, se determinaron patrones de elementos cuantitativos. Con estos datos se pudieron elaborar perfiles de penetración de compuestos desde la superficie hasta el interior de la muestra. Usando resultados se pudieron generar “SEM-EDS plots” o mapas de fases. Estos mapas son útiles para identificar para distintas profundidades que fases de ataque o hidratación se encuentran entremezclados en la matriz del mortero, lo cual es una herramienta potente para interpretar estos fenómenos.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Aspecto Visual

La figura 1a muestra las probetas de mortero luego de estar expuestas en sulfato de sodio siguiendo la norma IRAM 1635 durante 1 año. El mortero C30F está totalmente destruido producto del ataque y no es más que una masa blanda que se deshace con los dedos. Por otro, el mortero C30R conserva su integridad sin observarse fisuras ni pérdida de masa. Para el caso del mortero C15F15R, la situación es intermedia, algunas fisuras a lo largo de los bordes comienzan a tomar importancia.

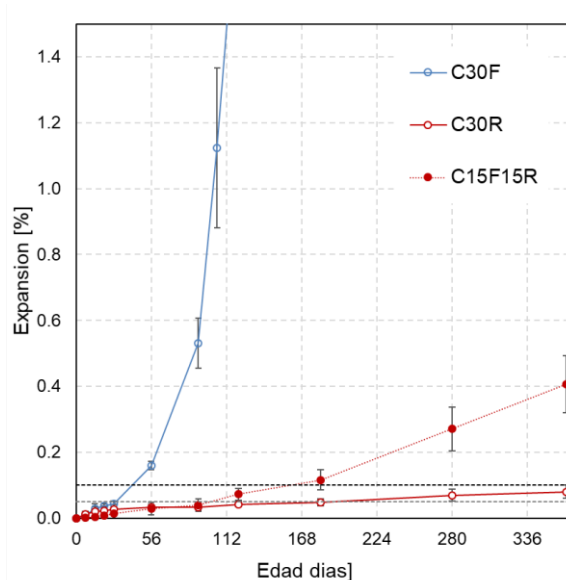


**Figura 1.** a) Aspecto visual de los morteros sumergidos en sulfato a la edad 1 año. b) seguimiento visual de los morteros

La figura 1b corresponde al seguimiento visual que se realizó a cada probeta durante el ensayo IRAM 1635. Cada número está relacionado con un parámetro visual, donde significan: 0) sin señales de ataque, 1) pequeño ataque en las esquinas y bordes, 2) ataque moderado en las esquinas y bordes, 3) ataque severo en las esquinas y bordes, 4) fisuración y curvatura de la probeta, 5) fisuras en la superficie y 6) desintegración de la probeta. Claramente el mortero C30F experimentó un severo ataque pasados los 56 días, y a los 180 días las probetas se encontraban destruidas producto del ataque de externo de sulfatos. Para el mortero C30R, las probetas durante todo el periodo del ensayo se mostraron íntegras, llegando a observarse algunas pequeñas fisuras en los bordes al final del ensayo. Los morteros con el cemento ternario mostraron un comportamiento intermedio a los cementos binarios antes descritos.

## Expansión según IRAM 1635

La figura 2 muestra la expansión hasta un año para los tres cementos estudiados siguiendo la norma IRAM 1635, pero sin curado previo.



**Figura 2.** Expansión de los morteros sumergidos en sulfato de sodio según IRAM 1635.

Al analizar la figura 2, los tres morteros tienen un comportamiento similar hasta los 28 días, siendo la expansión del mortero C30F levemente mayor. Durante este periodo se produce la absorción de agua en los productos de hidratación, o en este caso proveniente de solución, ya que las probetas fueron curadas en la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  después de las 48 horas de ser moldeadas. Luego de los 28 días, el mortero C30F experimenta una gran expansión, alcanzando a los 120 días una expansión del 2,0% que supera ampliamente el límite (0,10%) para clasificar al cemento como ARS. A los 180 días, este mortero presenta un grado de deterioro que impide realizar las mediciones siguientes. La elevada expansión del mortero C30F se atribuye al efecto de dilución. Al reemplazar 30% del cemento por filler, un material no activo como puzolana, se produce un incremento de la relación a/c efectiva llegando a 0,70 y causa una elevada porosidad, con poros interconectados que permiten que los iones sulfatos penetren fácilmente en el seno de la probeta y reaccionen con los compuestos hidratados del CP (fases AFm e CH).

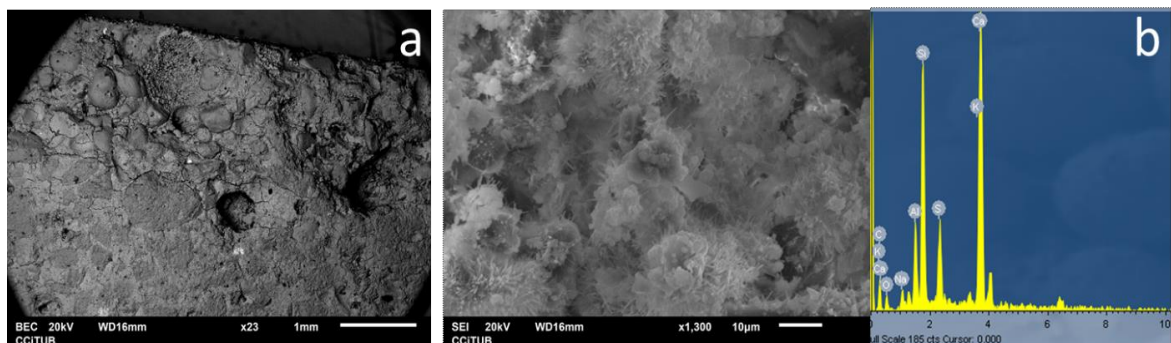
Por otro lado, el mortero C30R experimentó una baja tasa de expansión a lo largo de todo el periodo de ensayo, alcanzando la expansión límite de 0,05% a la edad de 252 días. A un año, la expansión es menor que el límite 0,10%, llegando al 0,08% y puede calificarse al cemento binario con arcilla calcinada como ARS. Es interesante resaltar, que el mortero

C30R fue curado en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  existiendo una competencia entre las reacciones de hidratación y las del ataque de los sulfatos. Las reacciones de hidratación del cemento ocurren en los primeros días y la arcilla reacciona a partir de los 14 días consumiendo el CH para formar compuestos cementantes de la forma C-S-H y C-A-S-H, y algunas fases AFm. Estas reacciones producen el refinamiento del tamaño de poros que bloquean o disminuyen la velocidad de ingreso de los iones sulfatos, y a medida que transcurre el tiempo, la reacción puzolánica consume el CH impidiendo la formación de ettringita. En este sentido, se puede resumir que la cinética de hidratación del cemento con arcilla calcinada es lo suficientemente rápida para impedir el ingreso de los iones que causan la expansión y cuando la penetración evoluciona el CH se ha consumido impidiendo la formación de ettringita con la consecuente expansión.

Para el cemento ternario, la expansión hasta los 90 días es similar que la correspondiente al cemento binario C30R, pero luego la expansión aumenta y supera el límite de 0,10% a los 161 días, calificando al cemento ternario como no resistente a los sulfatos. La mayor expansión del C15F15R con respecto al cemento binario C30R se debe, por un lado, a la mayor porosidad causada por la dilución que implica el 15% de filler y por otro lado, a la formación de compuestos expansivos debido al limitado consumo del CH de 15% de arcilla calcinada. De esta manera, los sulfatos pueden penetrar con facilidad al interior y generar compuestos expansivos en el seno del mortero. Nuevamente el cemento ternario C15F15R tiene un comportamiento intermedio entre los dos cementos binarios.

### Estudios según SEM y EDS

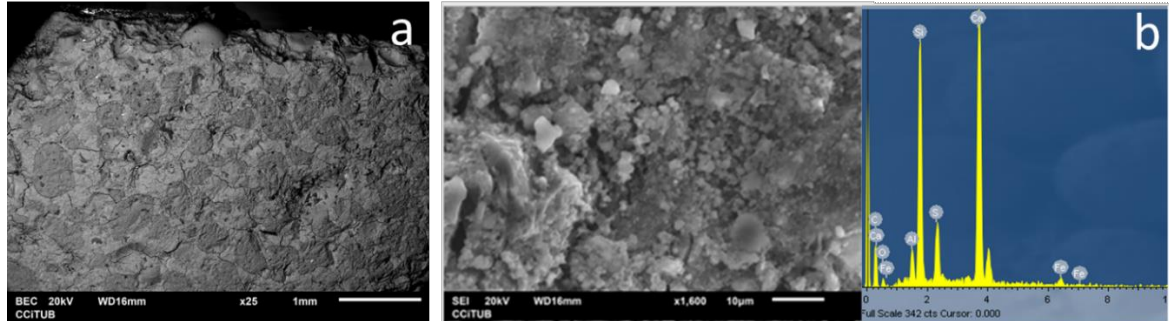
La Figura 3 muestra las imágenes tomadas mediante SEM para el mortero C30R luego de un año expuesto a la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La figura 3a muestra la probeta desde la superficie hacia el interior del mortero identificando la evolución de las fisuras. Se aprecia que las fisuras tienen un desarrollo hasta el 1 mm de profundidad, a mayor profundidad la matriz del mortero aparece sin fisuras visibles. Por otro lado, la figura 3b corresponde a una imagen de SEM en el interior de esta muestra, junto con los resultados de EDS de esa zona de estudio. Se observa una gran cantidad de compuestos en forma de erizo, y los EDS revelan compuestos como Na, Al, Si, S y Ca. Por la composición química y por la morfología se puede decir que estos compuestos son productos de hidratación del cemento y la arcilla como ser C-A-S-H o N-A-S-H, además se aprecia una microestructura de la pasta compacta y densa. La presencia de azufre (S) del EDS es atribuido a los iones sulfato que se encuentran incorporados a la estructura el C-A-S-H o N-A-S-H pero que no causan expansión.



**Figura 3.** Resultados de SEM para mortero con C30R. a) fisuras superficiales, b) productos formados en el interior del mortero y EDS de los compuestos.

La Figura 4 muestra las fotografías SEM obtenidos para el mortero C15F15R luego de un año en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La figura 4a corresponde a una imagen superficial para ver

con detalle el desarrollo de la fisuración mientras que la figura 4b, muestra el interior del mortero junto a los resultados de EDS de la zona analizada. Como primera instancia en la Figura 5a se puede ver como las fisuras se encuentran más allá del primer milímetro y las mismas son paralelas a la superficie, esto está en concordancia con las mayores expansiones experimentadas por estos morteros.

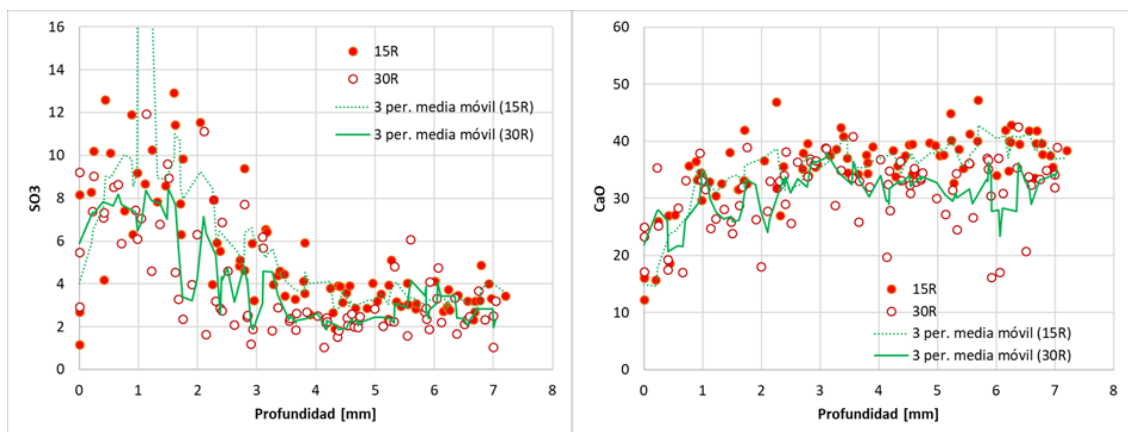


**Figura 4.** Resultados de SEM para mortero con C15F15R. a) fisuras superficiales, b) productos formados en el interior del mortero y EDS de los compuestos

En la Figura 4b se observa el interior del mortero junto con los resultados de EDS para esta zona de estudio, se observa compuestos con forma hexagonal atribuidos a cristales de CH. El EDS de la zona revela que elevado contenido de Ca y Si y en menor cantidad de S y Al. En esta imagen se pueden observar fisuras a lo largo de la matriz que son atribuida a la penetración de iones sulfatos que causan expansión.

### Perfiles de distribución de elementos

La Figura 5 muestra perfiles de distribución del  $\text{SO}_3$  y el CaO correspondientes a los morteros elaborados con el cemento C30R y C15F15R luego de un año de exposición en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se eligió analizar estos compuestos ya que son los más relevantes cuando se estudia el ataque externo de sulfatos. En la figura se incluyó la media móvil de los resultados para poder analizar la tendencia de la concentración que ocurre para cada elemento a medida que se va penetrando milímetro a milímetro desde la superficie hacia el interior del mortero.



**Figura 5.** Perfiles de distribución de (a)  $\text{SO}_3$  y el (b) CaO del C30R y C15F15R.

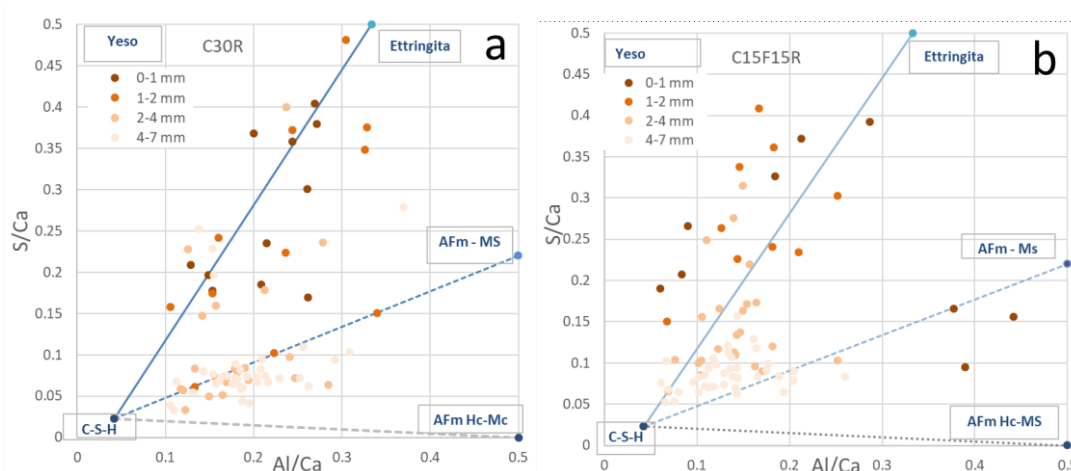
El perfil del contenido de  $\text{SO}_3$  (Fig. 5a) muestra una media móvil decreciente desde la superficie hasta los 0,5 mm y a partir de aquí crece significativamente en los primeros milímetros. Para el mortero C30R, se observa una gran concentración de  $\text{SO}_3$  en la

superficie y luego de los 2 mm decrece hasta hacerse constante luego de los 3,5 mm. Para el mortero C15F15R, el contenido de  $\text{SO}_3$  mantiene una distribución similar que el C30R pero con una mayor concentración para todas las profundidades de estudio, registrándose un pico de concentración de  $\text{SO}_3$  en la cercanía de 1 mm, esto está en congruencia con otros estudios realizados por otros autores [5] y este pico se lo interpreta como una zona donde hubo precipitación de yeso en las fisuras.

Para el caso de la Figura 5b, donde se evalúa la penetración del CaO se puede ver que tanto para los morteros C30R como para C15F15R desde la superficie hacia el interior hay un decrecimiento del CaO, atribuido a la lixiviación que manifiestan los compuestos que contienen calcio cuando son expuestos a sulfatos. Para el C30R esta disminución del CaO se presenta en el primer milímetro, mientras que para C15F15R esto ocurre hasta los 2 mm desde la superficie.

### Mapas de compuestos: "SEM-EDS plots"

En la Figura 6 se muestran los gráficos "SEM-EDS plots" para el mortero C30R y C15F15R. Estos gráficos fueron elaborados con los resultados del análisis elemental obtenidos por análisis cuantitativo mediante EDS. En la ordenada del gráfico se incluye la relación S/Ca y en la abscisa la relación Al/Ca, y los puntos correspondientes a un rango de profundidad en el mortero desde la superficie hacia el interior le corresponde un color. De este modo se genera un esquema que es útil para interpretar como se encuentran entremezcladas las fases del cemento hidratado y aquellos productos del ataque por los sulfatos para cada profundidad de estudio.



**Figura 6.** SEM-EDS plots para los morteros (a) C30R y (b) C15F15R.

Para el cemento C30R (Fig. 6a), los puntos más oscuros, correspondientes a la zona cerca de la superficie (0 a 1 mm), se encuentran en su mayoría en línea que representa una convivencia entre la etringita y el yeso como así también algunos en la región de C-S-H y ettringita. Entre 1 y 2 mm de profundidad se evidencian dos zonas, una localizada en la línea de convivencia ettringita/C-S-H y otra en la línea de convivencia entre las fases AFm/C-S-H. Desde los 2 mm hacia el núcleo del mortero la mayoría de los puntos se encuentran en la región debajo de la línea ettringita/C-S-H y cerca de la línea AFm/C-S-H, indicando una composición homogénea del mortero o, dicho de otra manera, la ausencia de ataque de sulfatos en el seno del mortero. Se podría decir que, para este caso de estudio, hay un cierto ordenamiento de las regiones en que se ubican los puntos en función de la profundidad de análisis.

Para el caso del análisis de C15F15R (Fig. 6a), desde la superficie hasta 1 mm de profundidad se observan una gran cantidad de puntos ubicados en la zona de convivencia

entre la ettringita/yeso, como así también tres puntos en la zona AFm/C-S-H (estos puntos pueden haber sido por una mal orientación del EDS durante la determinación de los compuestos). Entre 1 y 2 mm de profundidad, todos los puntos se encuentran en la zona de convivencia entre ettringita/yeso. Entre 2 y 4 mm, algunos puntos se encuentran en la región del yeso, pero la mayoría se encuentran en la zona ettringita/C-S-H. Para los puntos referidos al núcleo de la probeta la gran mayoría de los puntos se encuentran en la zona ettringita/C-S-H y sólo algunos puntos en el cuadrante del yeso, interpretando esto como que el ataque por los sulfatos aún no ha llegado a esta profundidad.

## Conclusiones

De los resultados de los cementos mezcla con filler calcáreo y arcilla illítica calcinada frente al ataque producido por solución de sulfato de sodio sin curado previo a la exposición, surgen las siguientes conclusiones:

- La adición de 15% o más de filler calizo al cemento portland, aumenta la relación a/c efectiva generando una matriz porosa, lo que produce un aumento de la vulnerabilidad de los cementos mezcla frente al ataque por sulfatos.
- La adición de un 30% de arcilla illítica calcinada por cemento portland genera un cemento mezcla resistente al ataque de sulfatos a pesar de carecer del curado previo en agua, lo que es interesante para su aplicación en obras masivas que deben ser construidas in situ.
- En el cemento ternario con 15 % de filler y 15% de arcilla calcinada, la proporción de filler incrementa la penetración y el contenido de arcilla calcinada no es capaz de reducirla en forma efectiva para impedir el ingreso y la reacción de los iones sulfato en el interior de la matriz.
- El uso de perfiles de penetración, como así también, los SEM-EDS plots son una herramienta útil para analizar la convivencia dentro de la matriz y a distintas profundidades de los compuestos formados durante la hidratación como así también los productos del ataque por sulfatos.

## Referencias

- [1] R. Lemma, E. F. Irassar, and V. Rahhal, "Calcined Illitic Clays as Portland Cement Replacements," pp. 269–276.
- [2] C. He, E. Makovicky, and B. Osb, "Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite," vol. 9, no. 94, pp. 337–354, 1995.
- [3] A. Neville, "The confused world of sulfate attack on concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 8, pp. 1275–1296, 2004.
- [4] T. Ikumi, I. Segura, and S. H. P. Cavalaro, "Influence of early sulfate exposure on the pore network development of mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 143, pp. 33–47, 2017.
- [5] Z. Shi, S. Ferreira, B. Lothenbach, M. R. Geiker, and W. Kunther, "Cement and Concrete Research Sulfate resistance of calcined clay – Limestone – Portland cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 116, no. December 2018, pp. 238–251, 2019.
- [6] IRAM 1635 "Método de ensayo para la determinación del cambio de largo en barras de mortero de cemento, expuestas a una solución de sulfato de sodio",