

ESTUDIOS DE ARCILLAS CALCINADAS ILLÍTICAS COMO POSIBLES INHIBIDORAS DE LA REACCIÓN ÁLCALI SÍLICE

Rossetti, Agustín¹; Cordoba, Gisela²; Falcone, Darío¹; Irassar, Edgardo²

1 LEMIT – CIC de la Provincia de Buenos Aires, Av 52 e/121y122, (B1900AYB) La Plata, Argentina,
2 Facultad de Ingeniería - CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Del Valle 5737 (B7400JWI) Olavarría,
Argentina

RESUMEN

Las arcillas illíticas calcinadas adquieren propiedades puzolánicas luego de la activación térmica a 950 °C, lo que causa la deshidroxilación y el colapso de la estructura formando un aluminosilicato meta-estable. Este material al combinarse con el hidróxido de calcio proveniente de la hidratación del cemento portland adquiere propiedades puzolánicas. En este trabajo se estudiaron dos arcillas calcinadas de Olavarría, provincia de Buenos Aires, para determinar su potencial como inhibidoras de la Reacción Álcali-Sílice (RAS), utilizando el ensayo expansión de barras de mortero con vidrio Pyrex® a 38 °C (Norma ASTM 441). Se utilizaron tres cementos portland, uno con bajo contenido de álcalis ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,37 \%$), otro con moderado contenido de álcalis ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,74 \%$), y el restante con elevado contenido de álcalis ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,03 \%$) midiendo la expansión hasta la edad de un año. A los 7 y 14 días, se determinó la cantidad de álcalis libres en el líquido de poros extraído de las probetas mediante el espectrofotómetro de absorción y emisión atómica. Los resultados de expansión no permiten considerar a las arcillas illíticas como inhibidoras de la RAS, pero si disminuye notablemente la expansión. Por otra parte, se observó que los álcalis libres disminuyen en el tiempo, indicando que se encuentran ligados o combinados en los compuestos de hidratación.

Palabras claves: Arcilla illítica calcinada, reacción álcali sílice, expansión, solución de poros.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas illíticas son unos de los minerales más abundantes de la corteza terrestre. Las mismas provienen de la alteración de los feldespatos y las micas de las rocas durante el proceso de meteorización. Las arcillas illíticas adquieren propiedades puzolánicas cuando son activadas térmicamente a 950 °C [1], causando la deshidroxilación y el colapso de la estructura para formar un aluminosilicato meta-estable o amorfo [2].

Cuando parte del cemento con elevado contenido de álcalis se sustituye por arcilla calcinada, el comportamiento frente a la reacción álcali-sílice (RAS) puede mejorar debido a la reducción del contenido de OH^- , K^+ y Na^+ en la solución de poros [3].

Por otro lado, las reacciones puzolánicas consumen el hidróxido de calcio (CH) para formar los geles C-S-H y C-A-S-H generando una estructura más densa e impermeable por el refinamiento de poros [3,4]. Las arcillas caoliníticas calcinadas, entre ellas el metacaolín, reducen significativamente la expansión por RAS cuando se la utiliza como adición mineral. Este fenómeno es atribuido a una alteración que manifiesta la estructura del C-S-H, el consumo del CH, la reducción del pH en la solución de poros y la adsorción del Al en la superficie de la sílice amorfa que muestra una disminución en el gradiente de dilución [3,5]. Una vasta bibliografía reporta el mejoramiento de la durabilidad de hormigones con las arcillas calcinadas caoliníticas utilizadas como reemplazo en el cemento portland, pero la información es limitada sobre el comportamiento de otras arcillas calcinadas como por ejemplo las illitas.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de dos arcillas illíticas calcinadas provenientes de la provincia de Buenos Aires en cementos mezcla frente a la reacción álcali-sílice y evaluar cuál es el comportamiento de los álcalis libres en la solución de poro de dichos cementos a lo largo del tiempo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron dos arcillas illíticas provenientes de canteras ubicadas en Olavarría, provincia de Buenos Aires (Argentina), las mismas fueron reducidas a partículas de 5 mm y luego fueron calcinadas en una mufla con una rampa de calentamiento de 10,5 °C/min hasta los 950 °C manteniendo esta temperatura durante 90 minutos. Luego las muestras fueron enfriadas en el horno y seguidamente molidas en un molino de bolas laboratorio hasta obtener el parámetro d_{90} en la curva de distribución de tamaño de partícula (PSD) menor que 45 μm . La composición química de las arcillas calcinadas, obtenida por XRF se muestra en la Tabla 1. Ambas arcillas calcinadas cumplen los requerimientos para ser clasificadas como puzolanas clase N (ASTM C 618): $S+A+F > 70\%$; $\text{SO}_3 < 4\%$ y la pérdida por calcinación $< 10\%$ [6]. Las arcillas calcinadas fueron identificadas por su color: Roja (R) y Naranja (N). Los análisis de DRX revelaron la completa deshidroxilación de ambas arcillas illíticas; mientras que los minerales asociados fueron cuarzo y hematita para la arcilla R; y cuarzo, hematita, oligoclasa y espinela para la arcilla N. La densidad (ASTM C 188), el retenido en el tamiz 75 y 45 μm (ASTM D 422 y ASTM C 618), la superficie específica Blaine (ASTM C 204) y la PSD determinada utilizando un granulómetro láser (Malvern Mastersizer 2000) de las arcillas y los cementos se muestran en la Tabla 2 [6-9].

Los morteros con reemplazos de 20 y 40 % de cemento portland normal (CPN) por arcilla mostraron que la arcilla R alcanza entre 93% y 99% de la resistencia a compresión del patrón a los 28 días, mientras que la arcilla N alcanza entre el 73% y 81% de la resistencia [10]. En este trabajo, tres CPN fueron seleccionados: uno con bajo contenido de álcalis (BACP, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,37\%$), otro con moderado contenido de álcalis (MACP, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,74\%$), y el restante con elevado contenido de álcalis (AACP, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 1,03\%$). La composición química de estos cementos se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición química y PxC de las arcillas calcinadas y los cementos, %.

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	Na ₂ O _{eq}
R	0,33	66,30	16,28	9,23	1,46	<0,01	5,60	0,08	0,76	0,09	0,6	3,76
N	1,13	63,43	18,32	7,89	2,71	0,04	4,29	1,52	0,90	0,06	0,2	4,34
MACC	61,41	20,21	3,81	4,01	0,53	3,08	1,06	0,05	-	-	2,25	0,74
AACC	63,06	20,74	3,64	1,99	3,63	2,68	1,49	0,05	-	-	2,4	1,03
BACC	61,32	23,53	2,90	2,97	3,50	1,73	0,35	0,14	-	0,14	2,2	0,37

Tabla 2: Características físicas de las arcillas calcinadas y los cementos.

Propiedad / Material		R	N	MACP	AACP	BACP
Densidad		2,63	2,65	3,13	3,07	3,14
Retenido en tamiz, %	75 mm	0,98	4,02	3,6	3,20	3,50
	45 mm	4,73	5,68	12,3	13,79	8,07
Distribución de tamaño de partículas, mm	d ₁₀	1,62	1,29	2,97	3,08	3,29
	d ₅₀	8,76	7,34	21,77	23,99	21,54
	d ₉₀	33,65	36,95	58,42	81,88	60,57
Sup. específica Blaine, m ² /kg		552	724	336	276	331

La efectividad para prevenir la reacción álcali-sílice (RAS) de las arcillas illíticas calcinadas se estudió mediante el ensayo de expansión de barra de mortero con vidrio Pyrex (ASTM C 441) [11]. El ensayo consiste en medir a distintas edades la expansión de barras prismáticas confeccionadas con mortero utilizando como agregado fino vidrio Pyrex®. Las probetas se moldearon para cada uno de los cementos seleccionados sin y con un reemplazo de 25% en peso de arcilla calcinada N o R.

Luego de moldeadas y curadas por 24 horas en cámara húmeda, las probetas fueron desmoldadas y curadas durante el periodo de ensayo en la cámara a 38 °C, siguiendo la normativa ASTM C 227 [12]. De acuerdo a la norma ASTM C 441 [11], la efectividad potencial de una adición mineral, en este caso las arcillas calcinadas, se determina como la reducción de expansión que se logra a los 14 días y 56 días. Según la norma ASTM C 311 [13], para evaluar la efectividad de una puzolana para controlar la RAS, la combinación de arcilla calcinada con un cemento de bajo contenido de álcali equivalente (< 0,60 %) no debe causar un aumento de la expansión de las barra de mortero. Para los cementos mezcla, la norma ASTM C 1157 [14] establece que la expansión no debe superar el límite de 0,020 y de 0,060 % a los 14 y 56 días, respectivamente, para ser considerado como inhibidor de la RAS con agregados reactivos (opción R).

Para evaluar el contenido de los álcalis libres en la solución de poros, se moldearon probetas cilíndricas de pasta. Se establecieron dos mezclas patrones (BACP y AACP) y cuatro mezclas con la adición de las arcillas calcinadas (BACP+25%N; BACP+25%R; AACP+25%N y AACP+25%R) con una relación a/mc=0,45. Las probetas fueron curadas en la cámara a 38 °C, dentro de un recipiente hermético para reproducir las condiciones de las probetas de mortero con Pyrex®. A los 7 y 14 días, el contenido de álcalis disponibles en la solución de poros se evaluó utilizando la metodología propuesta por Barneyback y Diamond [15] utilizando para la extracción un dispositivo como muestra la Figura 1. El método consiste en colocar las probetas de pasta en el dispositivo, luego se coloca una tapa de teflón y se introduce el penetrador de acero, se lleva el equipo a una prensa y se aplica carga hasta alcanzar una presión de ~ 550 MPa. El dispositivo cuenta con un canal al cual se le agrega un pequeño conducto que está conectado con una jeringa para poder recolectar el líquido extraído luego de “exprimir la probeta”. Obtenido el líquido de poros, se determina inmediatamente el contenido de álcalis (Na₂O y K₂O) disponibles mediante el espectrofotómetro de absorción y emisión atómica.

RESULTADOS

Expansión: La Figura 2 muestra las expansiones determinadas en las probetas elaboradas con los cementos con alto y moderado contenido de álcalis y la adición de 25% de arcilla calcinada R y N, medidas hasta la edad de un año.

Para el cemento de alto álcali (Figura 2a), el mortero patrón AACP alcanza una expansión de 0,221 % a los 14 días, que supera ampliamente el límite propuesto por la norma ASTM C 1157 (0,020 %).

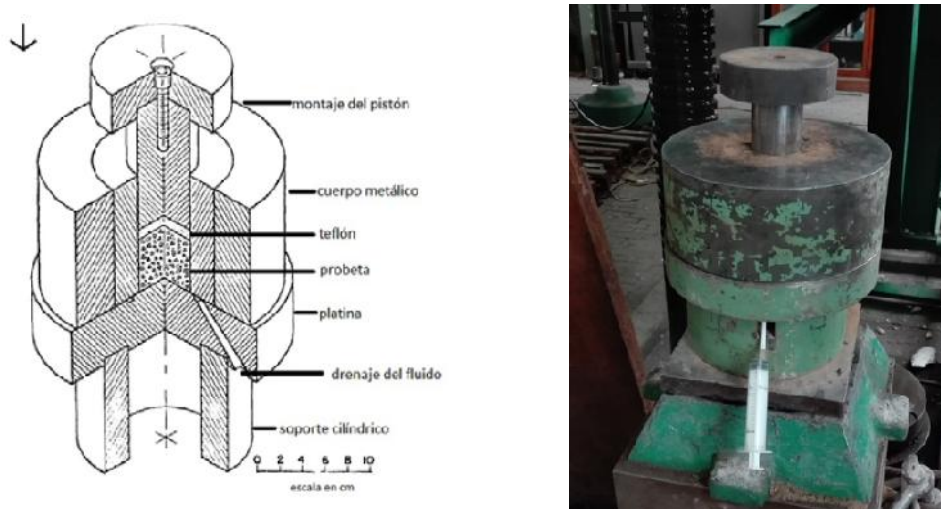
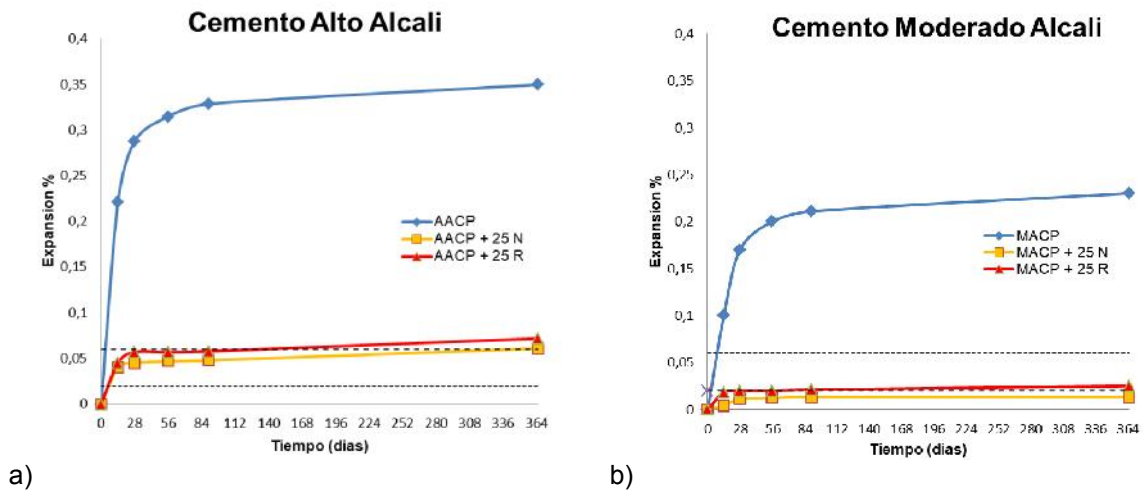


Figura 1: Dispositivo para extraer el líquido de poro de probetas elaboradas con pastas.



a)

b)

Figura 2: Expansiones de las barras de mortero determinadas con CPN y CPN con adición de arcillas calcinadas con a) Cemento de Alto Álcalis, y b) Moderado Álcalis.

Para los morteros AACP+25%N y AACP+25%R, se produce una notable disminución de la expansión, pero la misma supera el límite exigido para los 14 días; siendo de 0,040 % y 0,045 % para el mortero AACP+25%N y AACP+25%R, respectivamente. Cuando se evalúa a los 56 días (límite < 0,060 %), las expansiones que se manifiestan son menores a las exigidas (AACP+25%N = 0,048 % y AACP+25%R = 0,057 %). A la edad de un año, el mortero AACP alcanza una expansión de 0,350%, mientras que los morteros AACP+25%R y AACP+25%N presentan una expansión de 0,061 y 0,075 %, respectivamente. Si bien el límite de expansión a los 14 días es superado para ser considerada la adición como inhibidora de la RAS, se aprecia una disminución de más del 500% de la expansión al incorporar las arcillas calcinadas, este comportamiento puede atribuirse a que las arcillas calcinadas si bien aportan parte de sus álcalis a la reacción, otra parte es consumida por las reacciones de hidratación con el cemento.

La Figura 2b muestra las expansiones medidas hasta la edad de un año de los morteros elaborados con el cemento MACP. El mortero patrón manifiesta una expansión de 0,100 %, 0,200 % y 0,230 % para 14, 56 y 365 días respectivamente. Para el mortero MACP+25%N, las expansiones fueron 0,018 %, 0,020 % y 0,025 % a los 14, 56 y 365 días, respectivamente. Por otro lado, el mortero MACP+25%R experimentó expansiones muy bajas, llegando a 0,001 %, 0,012 % y 0,020 % a los 14, 56 y 365 días,

respectivamente. En este caso, el reemplazo de un 25 % de cemento por ambas arcillas calcinadas, genera una notable disminución en las expansiones. Por lo tanto, el cemento mezcla califica como Resistente a la Reacción Álcali Agregado (RRAA), lo que demuestra los beneficios potenciales que pueden dar frente a la durabilidad la adición de estas arcillas illíticas calcinadas.

La Figura 3 muestra las expansiones medidas hasta la edad de un año para las probetas elaboradas con el cemento BACP. El mortero patrón manifiesta una expansión de 0,005%, 0,014 % y 0,018 % para 14, 56 y 365 días, respectivamente. Los valores son muy bajos debido al bajo contenido de álcalis del cemento portland. El mortero BACP+25%N presenta expansiones de 0,010 %, 0,021 % y 0,042 % a los 14, 56 y 365 días, respectivamente. Los valores son mayores a los obtenidos respecto del mortero patrón, lo que verifica que la arcilla calcinada N aporta álcalis generando una leve reacción por RAS. Aunque los valores no superan los límites, y los cementos mezcla siguen verificando como RRAA. Las expansiones del mortero BACP+25%R a 14, 56 y 365 días son: 0,006 %, 0,014 % y 0,034 %, respectivamente. Los valores de expansión a 14 y 56 días son muy similares al mortero patrón, lo que muestra que esta arcilla no aporta álcalis a temprana edad. A la edad de un año, la expansión del mortero BACP+25%R es el doble de la obtenida en el patrón y esto puede atribuirse a una lenta liberación de álcalis desde la arcilla calcinada R a la solución de poros.

Álcalis en la solución de poros: La Tabla 3 muestra los valores de los álcalis libres en la solución de poros para las pastas elaboradas con los cementos BACP y AACP (con y sin la adición de las arcillas calcinadas R y N). La determinación de los álcalis en la solución de poros de las pastas busca esclarecer el rol de las arcillas calcinadas frente a los álcalis aportados por el cemento y los propios durante la hidratación. Una disminución de los álcalis con respecto al CPN indicaría que las arcillas reaccionan para formar compuestos (por ejemplo, el gel N-A-S-H) y los liga a los compuestos de hidratación, especialmente el C-S-H. De este modo los álcalis no permanecen libres para reaccionar con la sílice amorfa y generar la reacción deletérea RAS que causa la expansión.

De los resultados del análisis de líquido de poro de las pastas curadas a 38 °C, a 7 y 14 días, surgen las siguientes consideraciones: en primera instancia, se aprecia que la pasta AACP+25%N aporta notablemente álcalis al sistema; esto se verifica porque se midieron más Na^+ en el líquido de poro de las pastas mezcla que en la pasta patrón.

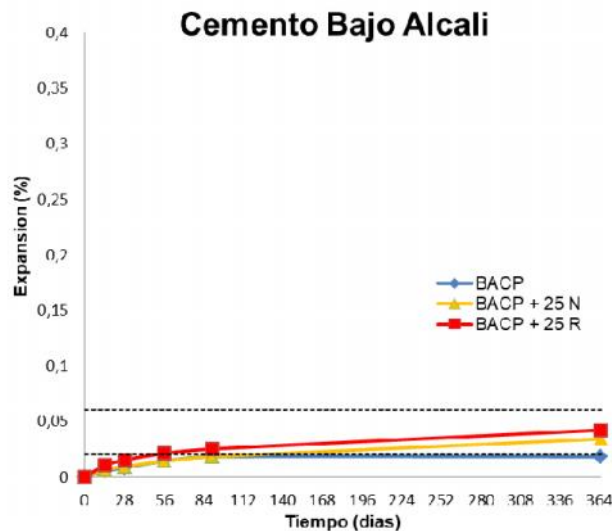


Figura 3: Expansiones de las barras de mortero correspondiente al Cemento de Bajo Álcali y la adición de arcillas calcinadas.

Tabla 3: Álcalis libres medidos en la solución de poros de los cementos AACP y BACP con y sin la adición de arcillas calcinadas a 7 y 14 días.

Probetas	Líquido de poro - 7 días (ppm)			Líquido de poro - 14 días (ppm)		
	Na ₂ O _{eq}	K ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O _{eq}	K ₂ O	Na ₂ O
AACP	41.430	57.885	3.342	24.455	32.280	3.215
AACP + 25 N	49.928	68.270	5.007	17.970	21.140	4.060
AACP + 25 R	28.301	39.309	2.436	11.760	15.395	1.630
BACP	8.779	11.450	1.445	9.718	12.375	1.575
BACP + 25 N	9.889	10.295	3.115	12.310	13.975	3.900
BACP + 25 R	15.355	20.920	1.590	9.676	13.245	980

Esto no sucede en la pasta AACP+25%R, ya que los álcalis libres determinados son menores. Este comportamiento puede atribuirse a que los Na⁺ que aporta esta arcilla calcinada ya están ligados a los productos de hidratación. Los álcalis libres determinados en el líquido de poro de las pastas BACP+25%N y BACP+25%R, son mayores que en la pasta patrón BACP a 7 días. Los álcalis libres determinados a 14 días, en la pasta BACP+25%N aumentan mientras que en la pasta BACP+25%R disminuyen.

Durante la evolución de la hidratación de 7 a 14 días para el cemento AACP se produce una disminución del contenido de álcalis libres equivalente en el líquido de poro al adicionar ambas arcillas calcinadas. Como se mencionó, esto podría mostrar que durante la hidratación, algunos compuestos ligan a su estructura parte de los álcalis. Los iones Na⁺ medidos en el líquido de poros de la pasta AACP+25%N son mayores que los correspondientes a las pastas AACP y AACP+25%R. En la pasta BACP durante la evolución de hidratación comprendida entre 7 y 14 días se determinó un leve aumento de los álcalis libres. En el caso de la BACP+25%N los álcalis equivalentes a 14 días son mayores que a 7 días, mientras que para la pasta BACP+25%R, los álcalis equivalentes son menores.

Se puede apreciar en todos los casos de estudio cuando se adiciona la arcilla calcinada N el gran aporte de álcalis libres al líquido de poros es atribuido a los iones Na⁺, no ocurriendo lo mismo con los iones K⁺.

Se han previsto mediciones a edades tardías (56 días y 1 año), las cuales darán indicios para analizar el fenómeno de aporte y consumo de álcalis que provoca la arcilla calcinada, como así también se debe mejorar la técnica de extracción de la solución de poros, para evaluar el rol del K⁺ que presenta valores no congruentes.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudiaron arcillas illíticas calcinadas como posibles inhibidoras de la reacción álcali sílice utilizando el método ASTM C 441 (ensayo de expansión de barras de mortero con vidrio Pyrex®). Las conclusiones que se pueden enunciar son las siguientes:

- La adición de 25% de arcilla illítica calcinada genera una notable disminución en las expansiones para cementos con un alto contenido de álcalis, pero en algún caso puede aumentar levemente las expansiones para cementos con bajo contenido de álcalis.
- Para el cemento de alto contenido de álcalis, la expansión disminuyó significativamente, pero estos valores superan el límite de 0,020 % a los 14 días, caracterizando al cemento mezcla como no inhibidor de la reacción álcali-sílice.

- La determinación de los álcalis libres en el líquido de poros muestra que disminuyen con el progreso de la hidratación, indicando que los álcalis se encuentran ligados o combinados con los productos de hidratación, reduciendo su disponibilidad para la RAS.
- La arcilla calcinada naranja posee una mayor cantidad de sodio (1,52 %) que la arcilla roja (0,08 %) en su estructura, y presenta un mayor aporte de álcalis equivalentes al sistema que requiere profundizar su comportamiento.
- La ampliación de los ensayos con agregados reactivos y tiempos más prolongados serán necesarios para determinar conclusiones finales sobre la efectividad de estas arcillas illíticas calcinadas como inhibidoras de la reacción álcali sílice.

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.
- [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] C. Li, J.H. Ideker & T. Drimalas, The efficacy of calcined clays on mitigating alkali-silica reaction (ASR) in mortar and its influence on microstructure. In K.Scrivener & A. Favier (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete* (2015) 211-217.
- [4] A. Trümer & H.M. Ludwig, Sulphate and ASR Resistance of Concrete Made with Calcined Clay Blended Cements. In Karen Scrivener & Aurélie Favier (Eds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete* (2015) 3-9.
- [5] T. Ramlochan, M. Thomas & K.A. Gruber, The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete. *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 339-344.
- [6] ASTM C 618- Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02, 2008.
- [7] ASTM C 188-95R03 Test Method for Density of Hydraulic Cement. Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02, 2008
- [8] ASTM D 422- Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02, 2008
- [9] ASTM C 204-00 Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus. Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02, 2008.
- [10] Gisela Cordoba, Agustin Rossetti, Dario Falcone, E.F: Irassar. Sulfate and alkali-silica performance of blended cements containing illitic calcined clays, *Calcined Clay for Sustainable Concrete Conference*, 2017.
- [11] ASTM C 441-02 Standard Test Method for Effectiveness of Mineral Admixtures or Ground Blast-Furnace Slag in Preventing Excessive Expansion of Concrete Due to the Alkali-Silica Reaction. Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02, 2008.
- [12] ASTM C 227-03 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method). Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02, 2008.
- [13] ASTM C 311-04 Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02, 2008.
- [14] ASTM C1157-03 Standard Specification for Hydraulics Cements. Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02, 2008.
- [15] R.S. Barneyback, S. Diamond, Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars, *Cem Concr Res* 11 (1981) 279–285.

