

DESARROLLO DE MICROESTRUCTURA EN CEMENTOS MEZCLA ELABORADOS CON ARCILLAS CAOLINÍTICAS CALCINADAS DE MEDIANO GRADO: EFECTO EN INDICADORES DE DURABILIDAD

MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT IN BLENDED CEMENTS MADE WITH MEDIUM-GRADE CALCINED KAOLINITIC CLAYS: EFFECT ON DURABILITY INDICATORS

Martín N. Humberto¹, Alejandra Tironi^{1*}, Alberto N. Scian², Edgardo F. Irassar¹

(1) Fac. de Ing., Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Prov. de Bs. As. (CONICET-CICPBA-UNCPBA), Av. Del Valle 5737, Olavarría - Argentina

(2) Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CICPBA-CONICET La Plata-UNLP), Con. Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires - Argentina
(*e-mail: atironi@fio.unicen.edu.ar)

Recibido: 15/07/2020 - Evaluado: 05/09/2020 - Aceptado: 17/10/2020

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es evaluar la influencia del ordenamiento estructural de la caolinita presente en arcillas de mediano grado, calcinadas y molidas, en el desarrollo de la microestructura de pastas y su efecto en los indicadores de durabilidad. Para esto se utilizaron tres arcillas caoliníticas, luego se elaboraron cementos mezcla conteniendo 25% de arcillas calcinadas. Se estudió la evolución de la microestructura en pastas utilizando DRX, DTA/TG y MIP. Se determinaron dos indicadores de durabilidad en morteros a 28 días: velocidad de succión capilar y coeficiente de difusión de vapor de agua. Los resultados obtenidos muestran que, para arcillas con similar contenido de caolinita, la estructura desordenada de la caolinita favorecerá la resistencia al transporte de agua (menor volumen de poros con diámetro mayor a 60 nm), y no será favorable para el transporte de vapor de agua (mayor volumen de poros con diámetro menor a 30 nm).

ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the influence of the structural arrangement of kaolinite present in medium grade clays, calcined and ground, on the development of the microstructure of pastes and its effect on durability indicators. For this purpose, three kaolinitic clays were used, then blended cements containing 25% of calcined clays were elaborated. The evolution of the microstructure in pastes was studied using XRD, DTA/TG and MIP. Two durability indicators were determined in mortars at 28 days: capillary suction velocity and water vapor diffusion coefficient. The results obtained show that, for clays with similar kaolinite content, the disordered structure of kaolinite will favor resistance to water transport (smaller pore volume with diameter greater than 60 nm) and will not be favorable for water vapor transport (larger pore volume with diameter less than 30 nm).

Palabras claves: arcillas caoliníticas calcinadas, microestructura, absorción de agua, difusión de vapor de agua
Keywords: calcined kaolinitic clays, microstructure, water absorption, water vapor diffusion

INTRODUCCIÓN

La producción de clinker, principal componente del cemento Portland, genera grandes cantidades de CO₂, por lo que su reemplazo parcial por materiales cementicios suplementarios (SCM) contribuye a disminuir el impacto ambiental. Cuando los SCM son utilizados en cantidades y con procedimientos adecuados, pueden mejorar las propiedades mecánicas y durables de los morteros y hormigones elaborados con estos materiales (Juenger & Siddique, 2015; UNEP, 2017). El cemento es el material de construcción más utilizado en el mundo: en los últimos 65 años, la cantidad de cemento producido aumentó casi 34 veces, mientras que la población aumentó menos de 3 veces (UNEP, 2017). La necesidad de nuevos SCM surge de la escasez relativa de los materiales cementicios suplementarios clásicos (escoria, ceniza volante) o de su localización que ocasiona un importante consumo de energía, impacto ambiental negativo y elevado costo, debido al transporte (Schneider *et al.*, 2011; Lothenbach *et al.*, 2011).

La actividad puzolánica desarrollada por las arcillas caoliníticas calcinadas y molidas las posiciona como un SCM prometedor (Sabir *et al.*, 2001; Siddique & Klaus, 2009; Almenares *et al.*, 2017; Schulze & Rickert, 2019). Durante la reacción puzolánica, el hidróxido de calcio, producido en la hidratación del cemento, reacciona con la fase silicoaluminosa reactiva de la puzolana (fase amorfa), produciendo compuestos insolubles y estables que se comportan como conglomerantes hidráulicos. El rango de temperaturas para la activación térmica de las arcillas (550°C a 900°C) es inferior a la temperatura de clinkerización (1450°C), lo que implica un menor consumo de energía y disminución en la emisión de CO₂. Para algunos yacimientos de arcillas caoliníticas en Argentina, el potencial puzolánico fue evaluado (Tironi *et al.*, 2012; Tironi *et al.*, 2014; Tironi *et al.*, 2017); mientras otros como los de la provincia de Buenos Aires, con diferente composición mineralógica y estructural, han comenzado a estudiarse (Irassar *et al.*, 2018; Humberto *et al.*, 2019a).

Las fases hidratadas obtenidas y la porosidad de las pastas, morteros y hormigones, a diferentes edades de hidratación, dependen del contenido de caolinita en la arcilla antes de ser calcinada y del grado de orden estructural; del tratamiento térmico realizado; de la molienda; del porcentaje de reemplazo de cemento Portland por arcilla calcinada (Sabir *et al.*, 2001; Shvarzman *et al.* 2003; Siddique & Klaus, 2009; Tironi *et al.*, 2012; Tironi *et al.*, 2014). Así mismo, un factor importante a la hora de estudiar nuevos materiales cementicios es su durabilidad, la cual depende netamente de las propiedades permeables del material influenciadas por la porosidad desarrollada, el uso de SCMs y la relación agua/cemento (Li *et al.*, 2020); y de la agresividad del entorno. La durabilidad de los materiales elaborados con cementos mezcla se ve afectada directamente por el transporte de agua, sales solubles y gases a través de la matriz cementicia, fenómeno por el cual la estructura del material se va deteriorando debido a la interacción que se genera entre las sustancias que ingresan y los componentes constitutivos del mismo (Basheer *et al.*, 2001; Aïtcin, 2003; Vejmelková *et al.*, 2018a). Como consecuencia de este deterioro, la estructura interna puede ser alterada generando cambios en las propiedades físicas y mecánicas, por lo que el rendimiento de estos materiales a largo plazo es afectado. Es por esto que la determinación de indicadores durables tales como la velocidad de succión capilar y el coeficiente de transporte de vapor agua, son de gran importancia en el estudio de los mismos, ya que proveen información sobre el rendimiento que tendrá el material estudiado (Basheer *et al.*, 2001; Aïtcin, 2003; Vejmelková *et al.*, 2018a).

El objetivo de este trabajo es evaluar el desarrollo de la microestructura de pastas elaboradas con cementos mezcla que contienen un 25% de arcillas caoliníticas de mediano grado y diferente ordenamiento estructural, calcinadas y molidas, y su efecto en los indicadores de durabilidad en morteros.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se estudiaron tres muestras de arcilla, dos procedentes de la provincia de Buenos Aires (J y V) y una de la provincia de Santa Cruz (T). En la Tabla 1 se muestra la composición química expresada en óxidos, determinada mediante fluorescencia de rayos X en laboratorio externo (ALS- Argentina) y la pérdida por calcinación (PxC).

Tabla 1: Composición química de las arcillas expresada en porcentaje en masa de óxidos y pérdida por calcinación (PxC).

ÓXIDO [%]	T	J	V
Al ₂ O ₃	21,10	25,94	21,58
BaO	0,00	0,02	0,02
CaO	0,26	0,27	0,51
Cr ₂ O ₃	0,00	0,01	<0,01
Fe ₂ O ₃	0,85	0,94	0,58
K ₂ O	0,68	0,63	0,81
MgO	0,26	0,16	0,13
MnO	0,00	0,01	<0,01
Na ₂ O	0,07	0,07	0,04
P ₂ O ₅	0,94	0,04	0,07
SO ₃	0,00	0,01	0,01
SiO ₂	65,70	60,94	66,95
SrO	0,00	0,01	0,02
TiO ₂	0,43	1,53	0,89
PxC	7,77	8,98	7,53

La composición química y mineralógica del clinker del cemento se presenta en la Tabla 2. El cemento (CP) está formulado con clinker, 5,5 % de yeso como modificador de fraguado y 5,0 % de caliza como constituyente minoritario, y la pérdida por calcinación es del 3,13 %. La superficie específica Blaine fue de 337 m²/kg, y los parámetros d₁₀, d₅₀ y d₉₀ de la curva granulométrica fueron 2.7, 18.3 y 58.6 μm, respectivamente.

Tabla 2: Composición química y mineralógica del Clinker del CP.

	Composición química [%]									Comp. mineralógica [%]			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PPC	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clinker	21,6	3,8	4,2	64,4	0,8	0,9	1,2	0,1	0,4	63,8	13,7	3,0	12,8

Caracterización de arcillas

La caracterización mineralógica y estructural de las arcillas fue publicada en un trabajo previo (Humberto *et al.*, 2019b). Mediante difracción de rayos X (DRX), se identificaron los picos característicos de los minerales presentes en las muestras (Figura 1) y se analizó el grado de orden/desorden estructural de la caolinita, calculando índices tales como ancho de la mitad de altura máxima, índice de Stock, índice de Lietard y el índice de Hinckley; utilizando análisis térmico diferencial y termo-gravimétrico (DTA/TG), se determinó la presencia y porcentaje de caolinita en las muestras mediante el pico característico de la deshidroxilación y la pérdida de masa correspondiente a dicha transformación (Shvarzman *et al.*, 2003) y se obtuvo el índice de cristalinidad, cociente de pendientes, propuesto por Bich *et al.* (2009). Finalmente se llevó a cabo un análisis de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier con el cual se determinó el índice de cristalinidad P₀. Estos estudios permitieron identificar y cuantificar las fases mineralógicas presentes en cada muestra e identificar si la estructura de la caolinita es ordenada o desordenada (Tabla 3).

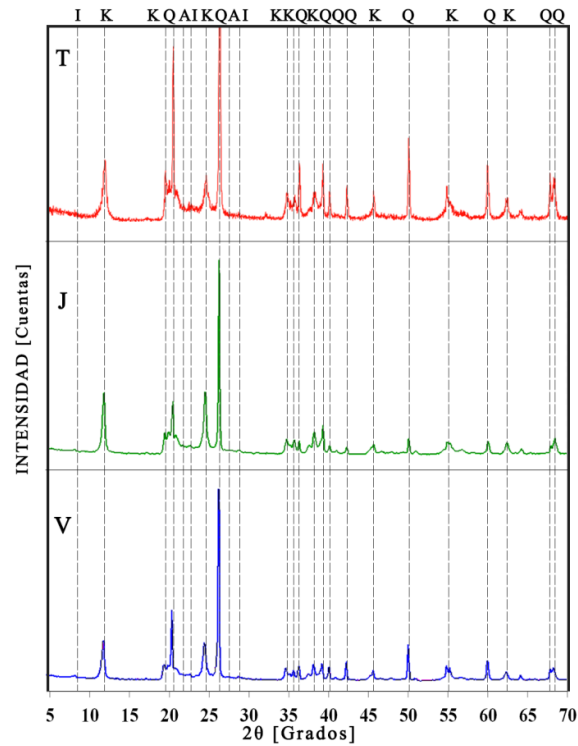


Fig. 1: Difractogramas de arcillas, Humberto *et al.* (2019b). K: caolinita, I: illita, Q: cuarzo, A: anatasa.

Tabla 3: Composición mineralógica de las arcillas en %m/m y estructura (orden-desorden) de la caolinita.

Minerales [%]	T	J	V
Caolinita	50,1	64,0	53,0
Ilita	5,4	4,0	3,2
Cuarzo	39,2	29,0	41,0
Albita	0,6	0,6	0,04
Hematita	0,9	1,0	0,6
Anatasa	0,4	1,0	0,9
Estructura de la Caolinita	Desordenada	Ordenada	Ordenada

Activación térmica y mecánica

Considerando los resultados obtenidos a través del análisis DTA/TG (Humberto *et al.*, 2019b), a partir de la localización del pico endotérmico correspondiente a la transformación de caolinita en metacaolinita y agua, para todas las muestras se seleccionó una temperatura de calcinación de 700°C durante 30 minutos, de manera tal de asegurar la deshidroxilación de la caolinita y formación de fase amorfa reactiva metacaolinita. Antes de realizar la activación térmica las muestras de arcilla fueron trituradas a pasa tamiz IRAM 4,75 mm (#4) y colocadas en cápsulas de porcelana, de manera tal que la altura del lecho fuera de 2 cm. Para la calcinación se utilizó una mufla Indef 272 y una rampa de temperatura de 13°C por minuto.

Luego de ser activadas térmicamente, las arcillas fueron molidas (activación mecánica). Se estableció como objetivo para la molienda lograr que el retenido en tamiz IRAM 45 μm (#325) fuera menor al 20 %. Se utilizó un molino de bolas de laboratorio con una relación cuerpos moledores/material preestablecida y cada 30 minutos se determinó el retenido en el tamiz IRAM 45 μm . Utilizando un analizador de distribución de tamaño de partículas por difracción láser en seco (Malvern Mastersier 2000E) se determinaron los parámetros d_{90} , d_{50} y d_{10} de la curva de distribución de tamaño de partículas (Tabla 4).

Tabla 4: Parámetros de la curva de distribución de tamaño de partículas en μm .

Arcilla calcinada y molida	d_{90}	d_{50}	d_{10}
T	119,7	5,7	1,9
J	58,1	14,5	2
V	54,9	15,3	2,1

Elaboración de cementos mezcla y pastas

Los cementos mezcla (CM), fueron preparados utilizando CP y un reemplazo en masa del 25 % por las arcillas caolínicas calcinadas y molidas, los mismos se mezclaron en seco y fueron homogeneizados utilizando una túbula, no se realizó corrección del contenido de yeso original en el CP. Con los cementos mezcla se elaboraron pastas con una relación agua/CM = 0,5; las cuales se mezclaron, se dejaron reposar y se volvieron a mezclar. Antes del inicio del fraguado las pastas se colocaron en bolsas herméticamente cerradas hasta la edad de estudio (autocurado). A las edades de 2, 7 y 28 días se detuvo la hidratación de las pastas utilizando acetona.

Evaluación de microestructura

Mediante DRX (X'Pert PANalytical B.V.) y DTA/TG (equipo NETZSCH, modelo STA 409C) se identificaron las fases presentes en las muestras de cementos mezcla a distintas edades de hidratación. Se determinó la distribución de poros utilizando porosimetría por intrusión de mercurio (Termo Fisher Scientific S.p.A. Mod. PA 440).

Indicadores de durabilidad

Los indicadores de durabilidad evaluados fueron el coeficiente de absorción de agua (velocidad de succión capilar) y el coeficiente de difusión de vapor de agua. Ambos coeficientes se determinaron en morteros elaborados con CM y arena normalizada (EN 196-1, 2018), con una relación agua/CM de 0,5 a los 28 días de hidratación.

El ensayo de velocidad de succión capilar fue realizado por quintuplicado en probetas de perfil cuadrado (4 x 4 cm) las cuales se cortaron con una altura de 5 cm, siguiendo los lineamientos de la norma IRAM 1871 (2004). Las probetas se impermeabilizaron lateralmente y se sumergieron parcialmente en agua (2-3 mm), registrando la variación en el peso de las mismas a diferentes intervalos de tiempo. Para cada intervalo de tiempo se calculó el incremento de masa por unidad de área y se graficó la capacidad de succión capilar (C_t) del mortero en gramos por metro cuadrado, en función de la raíz cuadrada del tiempo en segundos. La velocidad de succión capilar (S_i) para los morteros ensayados se calculó como la pendiente de la recta obtenida mediante cuadrados mínimos para la tendencia de C_t promedio, durante el tramo lineal a lo largo de los tiempos iniciales.

El coeficiente de difusión de vapor de agua se determinó utilizando el método de la copa (Vejmelková *et al.*, 2018b). Este método se basa en generar una difusión de vapor de agua unidimensional a través de la muestra y permite determinar el flujo de vapor de agua que la atraviesa, conociendo la presión parcial de vapor de agua en el aire debajo y por encima del área específica de transporte. Para esto se colocaron morteros de perfil cuadrado (4 x 4 y 2 cm de altura) en la parte superior de un recipiente también de perfil cuadrado. Dentro del recipiente se colocó como material de sorción sílica gel, y este fue doblemente aislado lateralmente utilizando

cinta del tipo aisladora y cinta de teflón. Los recipientes se dispusieron en un recipiente cerrado más grande, el cual contenía una solución sobresaturada de K_2SO_4 , y se mantuvo el sistema a una temperatura constante de $50^\circ C$. El ensayo fue realizado por quintuplicado. Las muestras se pesaron al inicio del ensayo, y luego a diferentes intervalos de tiempo. Se obtuvo la permeabilidad a la difusión del vapor de agua δ [s] a partir de los datos experimentales mediante la ecuación 1.

$$\delta = \frac{\Delta m * d}{S * \tau * \Delta p_p} \quad (1)$$

En donde Δm es la cantidad de vapor de agua que difundió a través de la muestra, d es el espesor de la muestra, S el área de difusión, τ es el periodo correspondiente al transporte de vapor de agua y Δp_p es la diferencia entre la presión parcial de vapor de agua en el aire, sobre y debajo el área de difusión. Inicialmente, para poder determinar experimentalmente la permeabilidad a la difusión del vapor de agua, se obtuvo para cada una de las muestras la pendiente de la recta (ec.2) que surge al ajustar por medio del método de mínimos cuadrados la relación lineal entre Δm y τ .

$$\Delta m = \tau \frac{S * \delta * \Delta p_p}{d} \quad (2)$$

Luego, el coeficiente de difusión de vapor de agua D [m^2/s] se determinó para cada una de las muestras mediante la ecuación 3.

$$D = \delta \frac{RT}{M} \quad (3)$$

Siendo R la constante universal de los gases, M la masa molar de agua y T la temperatura absoluta a la cual se llevó a cabo el ensayo. Debido a que el ensayo se realizó por quintuplicado, se obtuvo para cada muestra un coeficiente promedio D_p [m^2/s].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación de la microestructura

En la Figura 2 se presentan los difractogramas correspondientes a las pastas hidratadas a las edades de 2, 7 y 28 días. A partir de los 2 días de hidratación se identificó en todas las pastas hidratadas etringita (Ett) e hidróxido de calcio (CH), ambas fases obtenidas como productos de hidratación del CP, no siendo evidente en esta etapa un elevado consumo de CH por la reacción puzolánica. Sin embargo, a partir de los 2 días se identifican hemicarboaluminato cálcico (Hc) y monocarboaluminato cálcico (Mc) en las pastas J y V, y a los 7 días se identifica Hc y no se identifica Mc en T. El Hc se obtiene como producto de la reacción puzolánica cuando hay presencia de filler calcáreo (CC, incorporado en la formulación del CP), y se estabiliza formando la fase Mc. A los 28 días la intensidad de los picos asignados al Mc es superior en las pastas elaboradas con las arcillas calcinadas J y V. Se concluye que cuando la arcilla contiene caolinita con estructura ordenada (J y V), luego de ser calcinada y molida, el aluminio presente en la fase amorfa reactiva se incorpora con mayor facilidad en las fases cristalinas del tipo AFm; mientras que si la arcilla presenta caolinita con estructura desordenada (T), luego de su calcinación y molienda, el aluminio presente en la fase amorfa reactiva se incorporará en menor grado en estas fases, por lo que el resto del Al reactivo deberá formar parte del gel C-A-S-H, formado también como producto de la reacción puzolánica, el cual no puede ser identificado mediante DRX. En general, cuando se calcina un sólido con el objetivo de obtener fase amorfa, las características de la fase amorfa obtenida dependerán del orden-desorden de la estructura inicial, es como si conservara una memoria de su orden-desorden luego de destruido. Por eso se observan comportamientos distintos en la hidratación de las pastas elaboradas con arcillas con caolinita desordenada respecto a las elaboradas con caolinita ordenada: las arcillas

calcinadas provenientes de la caolinita más cristalina (ordenada) tiende a formar mayor cantidad de compuestos cristalinos que contienen al aluminio.

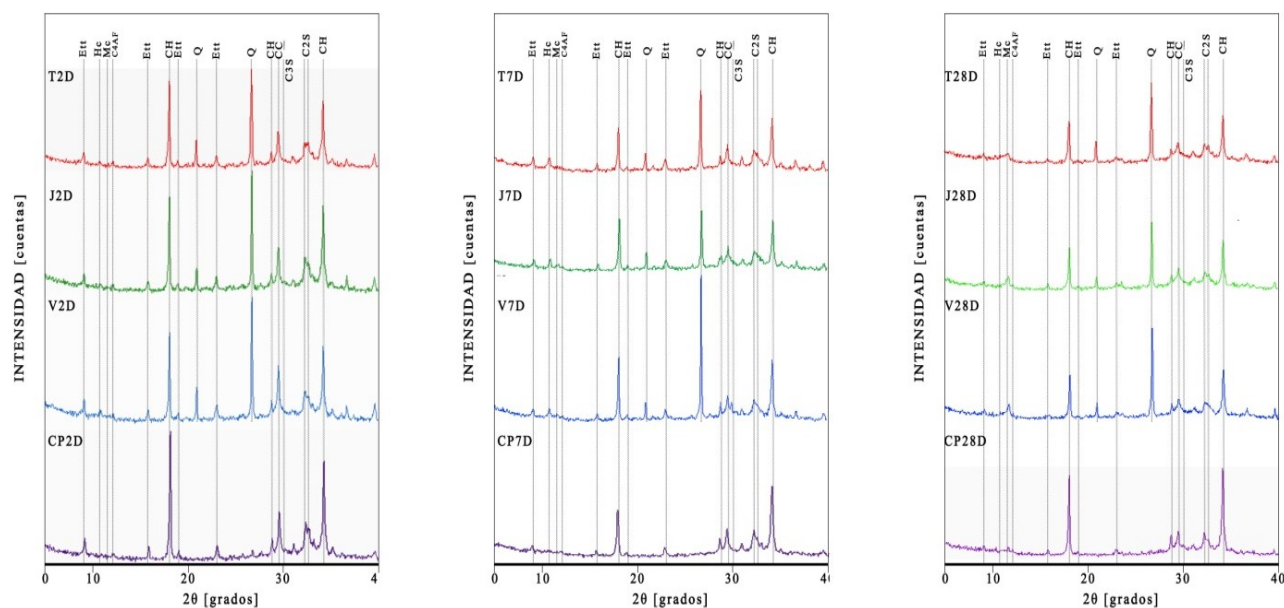


Fig. 2: Difractogramas de pastas hidratadas a las edades de 2, 7 y 28 días.

El análisis DTA/TG permitió identificar el intervalo de temperaturas en el cual se lleva a cabo la deshidroxilación del hidróxido de calcio (400 – 550 °C) y calcular en este rango el porcentaje en masa de agua perdido durante el proceso, con el cual se determinó por medio de relación estequiométrica la cantidad de fase CH presente en la muestra. En la Tabla 5 se informa para cada pasta hidratada y edad de hidratación el porcentaje de CH.

Tabla 5: Porcentaje en masa de CH en pastas hidratadas determinado mediante DTA/TG.

CH [%m/m]	2 días	7 días	28 días
CP	17,1	18,7	20,0
T	11,8	12,7	12,3
J	11,6	12,8	13,7
V	11,5	14,0	13,7

Las arcillas calcinadas incorporadas como reemplazo en un 25% en peso en el CP, van consumiendo CH a medida que se produce la reacción puzolánica: el contenido de CH aumenta en CP de 2 a 28 días y disminuye, comparado con CP, en T, J y V (Tabla 5), cuanto mayor es la cantidad de fase CH generada por el cemento, mayor será la cantidad de gel C-S-H, Hc, Mc y gel C-A-S-H producidos durante la reacción puzolánica. A los 7 días, T con estructura de caolinita desordenada y J con el mayor contenido de caolinita, son las que mayor consumo de CH presentan. A los 28 días, el mayor consumo de CH se observa en la pasta elaborada con 25% T. A raíz de esto se concluye que a pesar de tener el menor contenido de fases aluminicas cristalinas producto de la reacción puzolánica (Hc y Mc en Figura 2 a 28 días), la reacción puzolánica se produjo igual, generando fases de baja cristalinidad / amorfas (gel C-A-S-H).

En la Figura 3 se presenta la distribución del tamaño de poros en las pastas hidratadas, clasificados en rangos según el diámetro de poro: volumen de poros con diámetro menor a 30 nm; entre 30 y 60 nm; y con diámetro mayor a 60 nm. A los 2 días de hidratación en las pastas elaboradas con arcillas calcinadas compiten los efectos

dilución, debido a la menor cantidad de cemento disponible, y actividad puzolánica, por lo que el volumen de poros con diámetro mayor a 60 nm aumenta o se reduce levemente respecto a la pasta CP. A partir de los 7 días se puede observar cómo la incorporación de arcillas calcinadas reduce el volumen de poros con diámetro mayor a 60 nm respecto las pastas CP, esta disminución continua a los 28 días, pudiendo concluir que los productos obtenidos a partir de la reacción puzolánica disminuyen la porosidad gruesa. Para todas las pastas elaboradas con arcillas calcinadas se observa un aumento del volumen de poros de menor diámetro (menor a 30 nm) a los 28 días, por lo que se concluye que los productos obtenidos disminuyen el volumen de poros grandes (mayores 60 nm) aumentando la porosidad fina. Cuanto mayor es el contenido de caolinita con estructura ordenada en la arcilla antes de ser calcinada (Tabla 3), menor es el volumen de poros mayores a 60 nm producidos en las pastas hidratadas a 28 días. Si se comparan arcillas con similar contenido de caolinita (V y T en Tabla 3), el volumen de poros menores a 30 nm producidos en las pastas hidratadas a 28 días es mayor cuando la arcilla calcinada es obtenida a partir de una caolinita con estructura desordenada (T en Tabla 3).

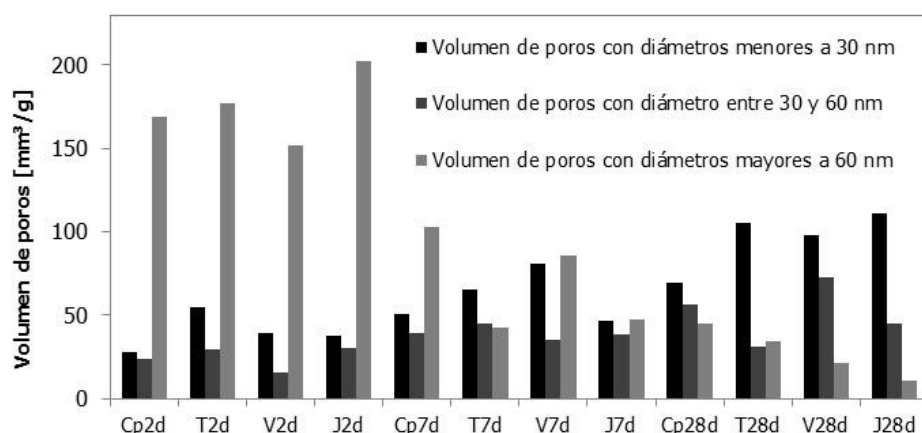


Fig. 3: Comparación del volumen de poros en pastas a diferentes edades de hidratación.

Indicadores de durabilidad

Con los valores de capacidad de succión capilar determinados en morteros en función de la raíz cuadrada del tiempo de succión, se determinó la velocidad de succión capilar (Tabla 6). La velocidad de succión capilar de los morteros elaborados con arcillas caoliníticas calcinadas es menor que la del mortero elaborado únicamente con CP, disminuyendo el valor de Si entre un 20 y 30%. La mejora en la resistencia al transporte de agua en morteros elaborados con arcillas caoliníticas calcinadas también fue informada por Vejmelková *et al.* (2018b), quienes utilizaron una arcilla de República Checa con 75 % de caolinita, y por Tironi *et al.* (2014), para arcillas caoliníticas con 94 y 76 % de caolinita, por lo que se concluye que cuando se utilizan arcillas caoliníticas de mediano grado (50 a 64% Tabla 3), se mantiene lo determinado para las arcillas de elevado contenido de caolinita.

Tabla 6: Velocidad de succión capilar en morteros a 28 días.

Mortero	Si [g/(m²s ^{1/2})]
J	6,9
V	7,6
T	7,4
CP	9,5

Cuando se compara la distribución de volumen de poros en las pastas hidratadas con la capacidad de succión capilar (Figura 4), se concluye que al incorporar arcillas calcinadas disminuye el volumen de poros con diámetro mayor a 30 nm a los 28 días de hidratación, contribuyendo a aumentar la resistencia al transporte de agua a esta edad (menor valor de Si). La influencia de la baja porosidad desarrollada en el material sobre la resistencia al transporte de agua también fue estudiada por Li *et al.* (2020), quienes observaron que los hormigones de ultra performance, en donde se desarrolla una baja porosidad y densidad de microestructura, presentaron una mayor resistencia a la permeabilidad de agua que los hormigones convencionales y de alta performance.

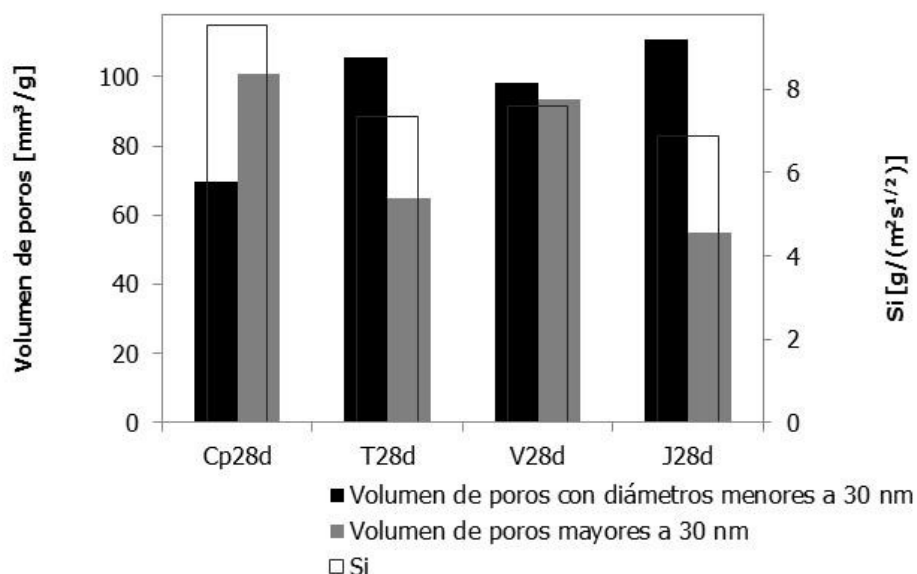


Fig. 4: Relación entre la distribución de volumen de poros y la capacidad de absorción capilar (Si).

En la Tabla 7 se informan los valores promedios del coeficiente de difusión de vapor de agua (D_p) determinados en morteros a 28 días de hidratación. Se observa que D_p no sólo depende de la estructura de poros capilares, sino que también está influenciado por los poros de gel (menores a 30 nm) (Fagerlund, 1982). Para el mortero elaborado con CP de 47MPa a 28 días se determinó un D_p de 0,00000090 m²/s (Tabla 7), mientras que Záleská *et al.* (2019), para un mortero elaborado con CP de 66 MPa a 28 días, determinaron un D_p de 0,00000029 m²/s. Analizando la influencia de la distribución de volumen de poros de las muestras en relación a D_p (Figura 5), se concluye que al incorporar arcillas calcinadas aumenta el volumen de poros con diámetro menor a 30 nm, disminuyendo la resistencia a la difusión de vapor de agua (mayor D_p), entre un 30 y 60%. Vejmelková *et al.* (2018b), mejoraron la resistencia al transporte de vapor de agua aumentando el porcentaje de reemplazo de arcilla caolínica de alto grado e incorporando sílica fume (50 a 60 % de reemplazo total), sin embargo, con esta modificación disminuyó la resistencia a compresión.

Tabla 7: Coeficiente de difusión de vapor de agua en morteros a 28 días.

Mortero	D_p [m²/s]	σ [m²/s]
J	0,00000143	0,00000036
V	0,00000117	0,00000024
T	0,00000122	0,00000040
CP	0,00000090	0,00000024

Si se comparan arcillas con similar contenido de caolinita (V y T en Tabla 3), el volumen de poros mayores a 30 nm producidos en las pastas hidratadas a 28 días, es menor cuando la arcilla calcinada es obtenida a partir de una caolinita con estructura desordenada (T en Tabla 3), favoreciendo la resistencia al transporte de agua (Tabla 6, Fig. 4); pero aumenta el volumen de poros menores a 30 nm, lo que no favorece la resistencia al transporte de vapor de agua (Tabla 7, Fig.5).

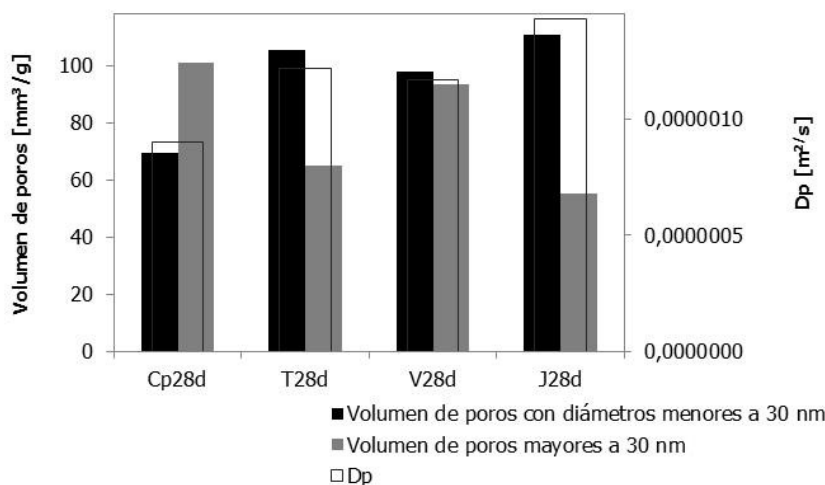


Fig. 5: Relación entre la distribución de volumen de poros y la difusión de vapor de agua (Dp).

CONCLUSIONES

Se elaboraron cementos mezcla con 25 % de remplazo de CP por arcillas caolínicas de mediano grado (50 a 64%) y diferente ordenamiento estructural, calcinadas y molidas. Los estudios de la evolución de la microestructura realizados en pastas y de indicadores de durabilidad en morteros, permitieron obtener las siguientes conclusiones:

- El Al reactivo presente en las arcillas caolínicas calcinadas se incorpora en diferentes fases hidratadas del sistema cemento - arcilla calcinada – agua, según el grado de ordenamiento estructural que presenta la caolinita en las arcillas: si la arcilla caolínica calcinada es obtenida a partir de una caolinita con estructura ordenada, el Al reactivo presente en la fase amorfa se incorpora preferentemente en fases cristalinas del tipo AFm, mientras que si la arcilla contiene caolinita con estructura desordenada, el Al reactivo se incorporará en mayor medida en el gel C-A-S-H.
- La diferencia en la cantidad de las diferentes fases hidratadas obtenidas, modifica la distribución de tamaño de poros, influyendo en la durabilidad de los morteros elaborados con cemento mezcla. El mayor contenido de caolinita en las arcillas favorecerá el aumento en la resistencia al transporte de agua; mientras que para arcillas con similar contenido de caolinita (~50%), la estructura desordenada de la caolinita favorecerá la resistencia al transporte de agua de los morteros y no será favorable para el transporte de vapor de agua, prefiriendo en este caso una caolinita con estructura ordenada.

NOMENCLATURA

CP: Cemento Portland de referencia.

DRX: Difracción de rayos X.

DTA/TG: Análisis térmico diferencial.

FTIR: Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier.

K: Caolinita.
I: Illita.
Q: Cuarzo.
CM: Cemento mezcla.
A: Feldespato albita.
Ett: Ettringita.
CH: Hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Hc: Hemicarboaluminato cálcico, $\text{C}_3\text{A}\cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Mc: monocarboaluminato cálcico, $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
CC: carbonato de calcio, CaCO_3 .
C₄AF: Ferritoaluminato tetracalcico.
C₂S: silicato dicalcico/belita.
C₃S: silicato tricalcico/alita.
AFt: grupo de fases que contiene en su fórmula tres (tri-t) CaSO_4 ; ejemplo $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
AFm: grupo de fases que contiene en su fórmula un (m-mono) de CaSO_4 , CaCO_3 o $\text{Ca}(\text{OH})_2$; ejemplos $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
C-A-S-H: Aluminosilicato de calcio hidratado.
 D_p : coeficiente de difusión de vapor de agua promedio.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al apoyo recibido por el CICPBA y CONICET, proyecto PIO (Arcillas calcinadas: material cementicio suplementario). Martín N. Humberto agradece la Beca de Iniciación Científico Tecnológica (BICT) otorgada por la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (Argentina), período 2019 y la Beca de Entrenamiento 2020 (BENTR20) financiada por CICPBA.

REFERENCIAS

- Aitcin, P.C. (2003). The durability characteristics of high-performance concrete: a review, *Cem. Concr. Compos.* 25 (4-5), 409–420.
- Almenares, R.S., Vizcaíno, L.M., Damas, S., Mathieu, A., Alujas, A. & Martirena F. (2017). Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. *Case Studies in Construction Materials*, 6, 225–232.
- Basheer, L., Kropp, J. & Cleland, D.J. (2001). Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Constr. Build. Mater.*, 15, 93–103.
- Bich, C., Ambroise, J. & Perá J. (2009). Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Sci.*, 44, 194–200.
- EN 196-1 (2018). Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias.
- Fagerlund, G. (1982). *On the capillarity of concrete*. (n.d.) 1–20. <https://www.danskbetonforening.dk/media/ncr/publication-no-01-06.pdf>
- Humberto, M.N., Tironi, A., Scian, A.N. & Irassar, E.F (2019a). *Cementos mezcla elaborados con arcillas de la Provincia de Buenos Aires: Estudio de hidratación*. 4º Jornadas Nacionales de Investigación Cerámica (JONICER'19), 17 y 18 octubre, Rosario, Santa Fe, Argentina.
- Humberto, M.N., Tironi, A. & Irassar E.F. (2019b). *Arcillas caolínicas de la Provincia de Buenos Aires: caracterización para su uso como puzolanas*. XXIV Congreso Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química (CoNEIQ'19), II Congreso binacional Argentina – Chile. 30 de septiembre al 04 de octubre. San Rafael, Mendoza - Argentina

- IRAM 1871 (2004). *Hormigón. Método de ensayo para determinar la capacidad y velocidad de succión capilar de agua del hormigón endurecido*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación.
- Irassar, E.F., Tironi, A., Bonavetti, V.L., Trezza, M.A., Castellano, C.C, Rahhal, V.F. *et al.* (2018). Thermal Treatment and Pozzolanic Activity of Calcined Clay and Shale. *ACI Materials Journal*, 116 (4), 2018-351.
- Juenger, M.C.G. & Siddique, R. (2015). Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*, 78, 71-80.
- Li, J., Wu, Z., Shi, C., Yuan, Q., Zhang, Z. (2020). Durability of ultra-high-performance concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 255, 119296.
- Lothenbach, B., Scrivener, K. & Hooton, R.D. (2011). Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*, 41, 217-229.
- Sabir, B.B., Wild, S. & Bai J. (2001). Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23, 441-454.
- Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M. & Bolio, H. (2011). Sustainable cement production-present and future. *Cement and Concrete Research*, 41, 642-650.
- Schulze, S.E. & Rickert, J. (2019). Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*, 95, 92–97.
- Shvarzman, A., Kovler, K., Grader, G.S. & Sther, G.E. (2003). The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, 33 (3), 405–416.
- Siddique, R. & Klaus, J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review. *Applied Clay Science*, 43, 392-400.
- Tironi, A., Cravero, F., Scian, A.N. & Irassar, E.F. (2017). Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. *Applied Clay Science*, 147, 11-18.
- Tironi, A., Castellano, C.C., Bonavetti, V., Trezza, M.A., Scian, A.N. & Irassar E.F. (2014). Kaolinitic calcined clays - cement system: hydration and properties. *Construction and Building Materials*, 64, 615-621.
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N. & Irassar E.F. (2012). Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*, 28, 276-281.
- UNEP-United Nations Environment Programme (2017). *Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry*. Paris, Job Number DTI/2170/PA. <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/25281>
- Vejmelková, E., Koňáková, D., Doleželová, M., Scheinherrová, L., Svora, P., Keppert, M. *et al.* (2018a). High temperature durability of fiber reinforced high alumina cement composites. *Construction and Building Materials* 162, 881-891.
- Vejmelková, E., Koňáková, D., Doleželová, M., Scheinherrová, L., Svora, P., Keppert, M. *et al.* (2018b). Effect of calcined Czech claystone on the properties of high performance concrete: Microstructure, strength and durability. *Construction and Building Materials*, 168, 966-974.
- Záleská, M., Pavlík, Z., Cítek, D., Jankovský, O. & Pavlíková M. (2019). Eco-friendly concrete with scrap-tyre-rubber-based aggregate – Properties and thermal stability. *Construction and Building Materials*, 225, 709–722.