CEMENTOS COMPUESTOS CON FILLER CALCAREO, CENIZA VOLANTE Y ARCILLAS CALCINADAS: RESISTENCIA E HIDRATACION

Montani Lucía
Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) | Olavarría, Argentina | lumontani2@gmail.com

Tironi Alejandra
Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) | Olavarría, Argentina | atironi@fio.unicen.edu.ar

Bonavetti Viviana
Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) | Olavarría, Argentina | vbonavet@fio.unicen.edu.ar

Irassar Edgardo Fabián
Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) | Olavarría, Argentina | firassar@fio.unicen.edu.ar

John, Vanderley M.
Universidad de São Paulo, Escuela Politécnica | Sao Paulo, SP, Brasil | vmjohn@usp.br

Resumo

Este trabalho compara a hidratação e as resistências à compressão nas idades de 28 e 90 dias do Cimento Portland normal e de três cimentos compostos pela combinação de fíler calcário e material pozolânico, utilizando três materiais pozolânicos artificiais com diferentes teores de alumina. Os materiais pozolânicos utilizados foram argila ilítica calcinada (AIC), argila caulinítica calcinada (AKC) e cinza volante (CVS). O objetivo é obter uma primeira interpretação da influência da evolução da hidratação dos cimentos compostos sobre os diferentes comportamentos observados na resistência à compressão. Os resultados demonstram uma relação entre a cinética da reação pozolânica, o progresso da hidratação e a evolução da resistência à compressão.

Palavras-chave: Cimentos compostos; Fíler calcário; Argila calcinada; Hidratação; Resistência à compressão.

ABSTRACT

This study compares the hydration and compressive strength of the 28 and 90 days of ordinary Portland cement and three blended cements composed of a combination of limestone filler and pozzolanic material, using three artificial pozzolans with different alumina content. The pozzolans used were calcined illitic clay (CIC), calcined kaolinitic clay (CKC), and fly ash (FA). The objective is to obtain an initial interpretation of the influence of the evolution of the hydration of the blended cements on the different behaviors observed in compressive strength. The results demonstrate a relationship between the kinetics of the pozzolanic reaction, the hydration process, and the evolution of compressive strength.

Keywords: Composite cements; Limestone filler; Calcined clay; Hydration; Compressive strength.

1 INTRODUCCIÓN

El diseño de cementos de baja emisión de carbono puede lograse acoplando dos efectos complementarios de la combinación de filler calcáreo y puzolana: el "efecto físico" de los MCS en las primeras edades, capaz de compensar la dilución por reemplazo de clinker y la reacción tardía de las puzolanas; y el "efecto puzolánico" compensa la dilución en edades avanzadas por el uso de un material hidráulicamente inactivo (Cyr, 2016).

En publicaciones previas (Montani, 2023; Montani, 2024) se analizó la fluidez y resistencia a compresión (RC) de los morteros de los sistemas filler calcáreo con arcilla illítica calcinada (AIC); arcilla caolinítica calcinada (AKC); o ceniza volante (CVS) (hasta 50% de MCS) y con una relación agua/material cementante de 0.5. La fluidez se vio ligeramente reducida con el uso de AIC, fuertemente reducida al usar AKC e incrementada por el uso de CVS. La evolución de la RC mostró un incremento en edades iniciales atenuándose luego de los 28 días en la mayoría de los cementos con AKC. Mientras que en los cementos con AIC y CVS, el incremento de RC a edades tempranas fue proporcional a la fracción de CPN y mostró un significativo aumento de RC entre los 28 y 90 días, logrado RC similares o superiores al CPN. Mostrando un "bache" en edades próximas a los 28 días respecto de la evolución característica del CPN. Por otro lado, estudios recientes (Abrão, 2020) han

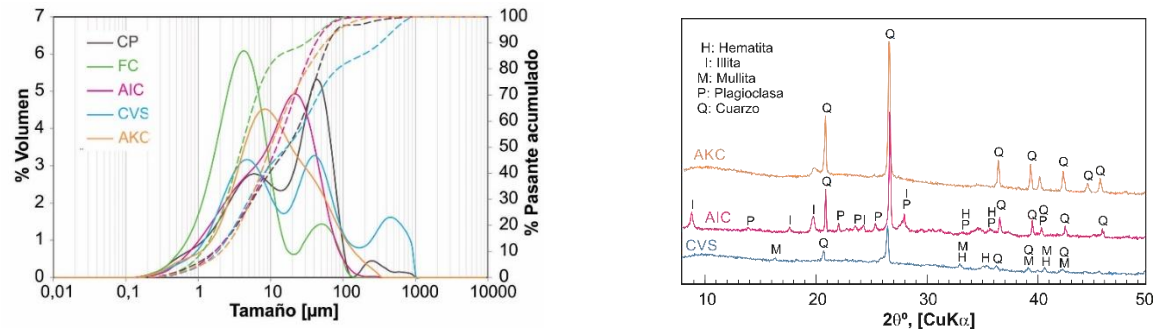
demostrado una relación entre el agua químicamente combinada y la RC, para morteros con una misma fluidez. En este trabajo se estudió la reactividad de las puzolanas y el agua combinada en pastas de varios cementos y se relacionó con la evolución de RC entre los 28 y 90 días.

2 MATERIALES

Se utilizó cemento Portland (CP - CEMI/42,5 según EN 197; similar al CPI-40-RS, según NBR16697), filler calcáreo (FC) y tres puzolanas con diferente morfología y contenido de alúmina. La composición mineralógica del CP fue 58% C_3S, 16% C_2S, 4% C_3A y 11% C_4AF, con 5% FC como componente minoritario. La distribución granulométrica (PSD) obtenida por granulometría láser (Figura 1a) mostró una distribución bimodal. El FC contenía 85% $CaCO_3$ en forma de calcita, y cuarzo como principal impureza y la curva PSD fue bimodal con un d50 = 4.25 µm,

Las puzolanas utilizadas fueron: arcilla illítica calcinada (AIC), ceniza volante silícea (CVS) y arcilla caolinítica calcinada (AKC). El contenido de Al_2O_3 fue 23.9%, 21.2% y 15.7% en AKC, CVS y AIC, respectivamente. El requerimiento de agua (IRAM 1654) fue 102%, 95% y 109% para AIC, CVS y AKC, respectivamente. La puzolanicidad medida con la prueba de Frattini fue positiva después de 7 días para CVS y AKC, y después de 14 días para AIC. El agua combinada "R3" (ASTM C1897) fue 3.80, 5.93 y 8.73% para AIC, CVS y AKC respectivamente. Las curvas PSD se muestran en la Figura 1.a. Los patrones DRX se muestran en la Figura 1.b. AIC contiene compuestos cristalinos como cuarzo, feldespatos y aun exhibía reflexiones de illíta; AKC solo presentó cuarzo, y la CVS picos de baja intensidad de cuarzo, mullita y hematita.

Figura 1: a) Curvas de distribución del tamaño de partículas (PSD) y b) DRX de las puzolanas



a) b)

Cementos estudiados: Este estudio se realizó sobre tres cementos compuestos usando FC y una puzolana diferente (P). En total se estudiaron 9 cementos compuestos y el CP, como se describen en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición porcentual (en peso de CPN) de los cementos estudiados

Material	CP	20CF	Sistema A (AIC+FC)			Sistema E (CVS+FC)			Sistema G (AKC+FC)		
	A1	A2	A5	A6	A9	E5	E6	E9	G5	G6	G9
CPN (%)	95	80	70	72.5	50	70	72.5	50	70	72.5	50
FC (%)	5	20	-	12.5	20	-	12.5	20	-	12.5	20
AIC (%)	-	-	30	15	30	-	-	-	-	-	-
CVS (%)	-	-	-	-	-	30	15	30	-	-	-
AKC (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	30	15	30

3 METODOLOGÍA DE ENSAYO

La resistencia a compresión (RC) de los cementos se evaluó sobre morteros, según lo indicado en la norma IRAM 1622 (coincidente con norma EN 196-1) y detallado en publicaciones anteriores. Las pastas se realizaron con una relación agua/material cementante (a/mc) de 0.5. Los resultados de hidratación de estas pastas se obtuvieron por métodos termogravimétricos (TG/DTG).

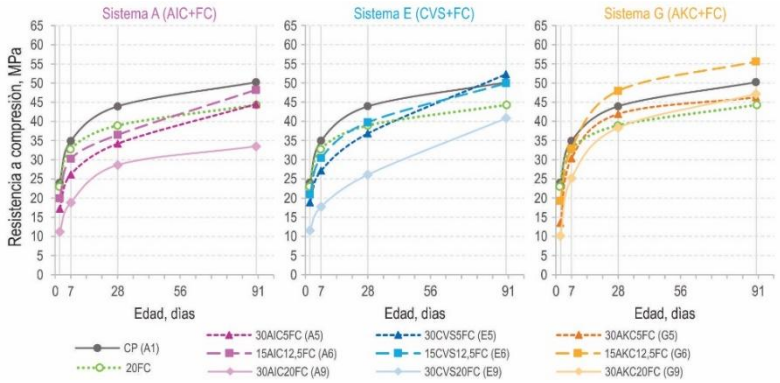
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESISTENCIA A COMPRESIÓN:

La Figura 2 muestra la evolución de la RC de los cementos estudiados en cada sistema, hasta los 90 días. El 20CF (A2) presentó una RC inferior al CP en todas las edades (Figura 2) que se atribuyó al efecto de dilución por reemplazo. Aun así, en los primeros días produjo un efecto de estimulación en la hidratación por parte de las partículas finas de FC que compensó parte de la pérdida de RC.

La evolución de RC en los cementos con AIC y CVS fue similar (Figura 2), en las primeras edades se observó principalmente un efecto de dilución y, después de los 28 días, se apreció la contribución de la lenta reacción puzolánica. En los sistemas A y E, el aporte de la reacción puzolánica en la RC fue evidente entre los 28 y 90 días. Los mayores valores de RC registrados a 90 días en los cementos con CVS se atribuyen a la mayor cantidad de material amorfo; mientras que la menor contribución de AIC se atribuye a la elevada cantidad de material cristalino (Figura 1.b). La evolución de RC en los cementos con AKC fue diferente: el incremento fue más pronunciado en edades iniciales, atribuible a la temprana actividad puzolánica de AKC indicada por el ensayo de Frattini (positivo a 7 días) y a la elevada cantidad de material reactivo demostrado por el ensayo R3 (8.73%), pero el desarrollo de RC fue bajo luego de los 28 días.

Figura 2: Evolución de la resistencia a compresión de los morteros de cementos estudiados.



En general, la adición de FC en los cementos de los sistemas A y E produjo una caída de la RC debido a la dilución por mayor nivel de reemplazo con MCS. Sin embargo, en el sistema G generó mejoras en RC a largo plazo, que se atribuye a la capacidad de los granos de FC para formar una estructura más abierta que permitió que las partículas de AKC se continúen hidratando. Cuando el contenido de AKC fue elevado y no se combinó con FC el incremento de RC se vio atenuado luego de los 28 días.

4.2 HIDRATACIÓN:

La Figura 3 muestra los resultados de: a) hidróxido de calcio (CH) y b) agua combinada (W_{comb}), por cada 100gr de cemento a las edades de 28 y 90 días de hidratación. Los resultados fueron calculados con las ecuaciones (1) y (2), a partir de datos obtenidos mediante TG/DTG realizados sobre las pastas de cementos.

El contenido de CH en el CP (A1) fue mayor que en los cementos compuestos, para ambas edades (Figura 3.a). Este demostró un incremento de 14% de CH entre los 28 y 90 días. A los 28 días, el contenido de CH del cemento A2 fue similar al CP, señalando que incluso cuando se redujo la fracción de clinker por reemplazo con un material hidráulicamente inactivo (dilución) la formación de CH fue equiparable al cemento patrón. Esto se atribuye al efecto de las finas partículas de los MCS que dispersan y permiten una mayor hidratación de los granos de clinker (Cyr, 2016). En los cementos compuestos el contenido de CH se redujo por dos motivos: 1) la dilución de la fracción de clinker, y 2) debido a la actividad puzolánica, donde las fases amorfas de las P reaccionan con el CH liberado por el CP para formar otros compuestos con características cementantes.

La reducción del CH es un indicador de la actividad puzolánica. A los 28 días, la mayor reducción de CH se registró en el sistema G; seguido del sistema E y, mientras que el menor consumo lo presento el sistema A. Los resultados ratifican la temprana actividad puzolánica (ver Frattini) y la mayor cantidad de fases reactivas (R3) de AKC; sin embargo, los cementos del sistema G no mostraron una reducción significativa del CH entre los 28 y 90 días. Contrariamente, a los 90 días los cementos G5 y G6 registraron un ligero incremento de CH respecto de los 28 días, atribuido a la detención de la reacción puzolánica de AKC por la formación de una densa capa de compuestos de hidratación alrededor de sus granos, que impiden que se continúe hidratando. Mientras que la fracción del CP continúa hidratándose y liberando CH.

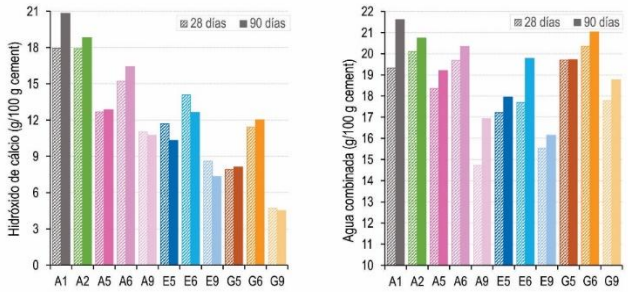
$$CH = ((w_{400} - w_{550}) / w_{550}).(74/18) \quad (1)$$

$$W_{comb} = (w_{50} - w_{550}) / w_{550} \quad (2)$$

Los cementos del sistema E mostraron una fuerte reducción del CH a los 90 días, señalando una lenta reacción puzolánica a temperatura ambiente. Al igual que CVS, AIC demostró una lenta reacción puzolánica (bajo consumo de CH), y aun a 90 días no fue suficiente para consumir el CH proveniente de la hidratación de la

fracción del CPN, en los cementos A6 y A9. Esto se atribuye al escaso contenido de material reactivo de la puzolana AIC (R3: 3.8%) y coincide con los resultados obtenidos en el ensayo de Frattini y la lenta evolución de la RC de los cementos del sistema A.

Figura 3: Resultados de: a) hidróxido de calcio y b) agua combinada, por cada 100gr de cemento a los 28 y 90 días de hidratación.



a) b)

La Figura 3.b) muestra que el W_{comb} a los 28 días en la pasta del cemento A2, fue mayor a la registrada por el CP, y se atribuye al efecto de las finas partículas de FC que permiten una mayor hidratación de los granos de clinker, como también a la formación de carboaluminatos. A esta edad, los cementos G5 y G6 también registraron un W_{comb} superior al CP y, debido al elevado consumo de CH anteriormente indicado, se atribuye principalmente a la formación de compuestos de hidratación del tipo AFt y Afm que contienen una importante cantidad de moléculas de agua. Aun así, registraron solo un ligero aumento de W_{comb} entre 28 y 90 días que, junto con el bajo desarrollo de RC luego de los 28 días, apoyan la hipótesis de la interrupción de la reacción puzolánica de AKC, por la rápida formación de una densa capa de compuestos de hidratación alrededor de los granos de esta. A los 28 días, los cementos A5 y A6 presentaron mayor contenido de W_{comb} que los cementos del sistema E. Sin embargo, el bajo consumo de CH y RC en los cementos A, indican baja formación de compuestos cementantes por actividad puzolánica. Señalando que el W_{comb} a esta edad se atribuye principalmente al efecto estimulación de las finas partículas de AIC sobre el clinker. En el sistema E, W_{comb} es inferior a la obtenida en otros cementos (incluso menor que en A2), pero el elevado consumo de CH, y la RC superior a la mayoría de los cementos a los 90 días, señalan la posible formación de compuestos cementantes del tipo C-S-H que proveen un gran aporte sobre la RC y requieren menor cantidad de moléculas de agua.

5 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten concluir que:

El contenido de CH en las pastas demostró los distintos comportamientos de la actividad puzolánica de las tres puzolanas. Este fue inversamente influenciado por el efecto de estimulación de las partículas de los MCS.

La relación entre los valores de RC y W_{comb} no es proporcional para comparar las resistencias alcanzadas por cementos de diferentes sistemas. Sin embargo, en un mismo sistema (usando mismo filler y puzolana) el incremento de agua combinada muestra una relación proporcional con el aumento de RC.

Los compuestos de la reacción puzolánica no contribuyeron de igual forma a la RC. Aquellos que contienen más moléculas de agua influyen fuertemente sobre la cantidad de agua combinada y no así sobre la RC.

Para poder correlacionar el agua combinada y la RC es necesario determinar requerimiento de agua, que tipo de compuestos se formaron en la hidratación de los distintos cementos y su incidencia en la resistencia, entre otros datos que esperan comunicarse en futuras publicaciones.

REFERENCIAS

ABRÃO, P. C. R. A.; CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M. Efficiency of Portland-pozzolana cements: Water demand, chemical reactivity and environmental impact. **Construction and Building Materials**. 247. 2020. p118-546.

CYR, M.; LAWRENCE P.; RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and Concrete Research**, 36 (2). 2006. p 264-277. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.001

MONTANI, L.; TIRONI, A.; BONAVETTI, V.; IRASSAR, E. F. Cementos ternarios y binarios con filler calcáreo, arcillas calcinadas y ceniza volante (35%). XI Congreso Internacional y 25ª Reunión Técnica AATH. 2024. p 339–346. ISBN 978-631-90193-1-5

MONTANI, L.; TIRONI, A.; BONAVETTI, V.; IRASSAR, E. F. Comparison of composite cements with limestone filler, fly ash, and calcined clays. Ed. Further Reduction of CO_2 -Emissions and Circularity in the Cement and Concrete Industry, 16th International Congress on the Chemistry of Cement 2023, Bangkok. Vol IV. p 88-91. 2023. https://www.iccc-online.org/archive/