

DIFUSIÓN DE CLORUROS EN HORMIGONES CON ARCILLAS CALCINADAS DE DIFERENTE COMPOSICIÓN MINERALÓGICA

Silvina V. Zito¹, Gisela P. Cordoba¹, Ricarda Sposito², Viviana F. Rahhal¹,
Karl Ch. Thienel², Edgardo F. Irassar¹, Alejandra Tironi¹

¹ CIFICEN (UNCPBA-CONICET-CICPBA), Olavarría, Argentina, silvina.zito@gmail.com.ar

² Institut für Werkstoffedes Bauwesens, Universität der Bundeswehr München, Alemania.

RESUMEN

La exposición de hormigones a un ambiente marino propicia el ingreso de iones cloruros acelerando el proceso de corrosión de las armaduras, provocando daños estructurales, que disminuyen la vida útil. La capacidad de combinar cloruros física y químicamente varía con las características de cada hormigón: tipos y cantidad de fases hidratadas y estructura porosa. El objetivo de este trabajo es analizar la variación en la capacidad de combinar cloruros en hormigones elaborados con arcillas calcinadas de diferente composición mineralógica. Se elaboraron hormigones con un 25 % de reemplazo de cemento pórtland por arcillas calcinadas (illítica y caolinítica) y se determinaron los perfiles de concentración de cloruros libres y combinados. De los resultados obtenidos se concluye que la capacidad de combinar cloruros aumenta cuando se utiliza arcilla caolinítica calcinada, por lo que se espera una mayor vida útil en ambiente con cloruros.

Palabras claves: cloruros combinados químicamente, difusión de cloruros, arcillas calcinadas, hormigón.

INTRODUCCIÓN

Cuando los hormigones son expuestos a un ambiente marino, el ingreso de iones cloruros acelera el proceso de corrosión de las armaduras provocando daños estructurales, que disminuyen la vida útil [1]. La concentración de iones cloruros, cuando ingresan desde el exterior, decrece desde la superficie hacia el interior, generando un perfil de avance. La consecuencia final de este tipo de ataque se produce cuando el perfil avanza hasta las armaduras y alcanza una concentración tal, que provoca la rotura localizada de la capa protectora causando su corrosión. Uno de los métodos más utilizados para evaluar la resistencia a la penetración de cloruros en los hormigones, es determinar el coeficiente de difusión en base a los perfiles de cloruros. Este coeficiente depende principalmente de la estructura de poros del hormigón y de su capacidad para combinar los iones cloruros [2], ya que sólo los iones libres son los verdaderamente agresivos. En general, los cloruros combinados en una pasta de cemento pueden ser clasificados en cloruros unidos químicamente en términos de Sal de Friedel ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$), donde los aniones OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} presentes en el espaciado interlaminaar de las fases AFm son sustituidos por Cl^- ; y en cloruros unidos físicamente, adsorbidos principalmente en la superficie del silicato de calcio hidratado (C-S-H) [3].

Un enfoque eficiente para mejorar la capacidad de combinación de los iones cloruros en un hormigón es utilizar materiales cementíceos suplementarios (SCM) ricos en alúmina,

que también son beneficiosos para mejorar la estructura de poros y la resistencia del hormigón, cuando se utiliza un nivel de reemplazo optimizado [4].

Las arcillas calcinadas son una fuente potencial de SCM. Durante la calcinación se produce la deshidroxilación resultando una fase amorfa reactiva compuesta mayoritariamente por sílice y alúmina. La investigación de las arcillas calcinadas tienen un creciente interés debido a su menor huella de carbono en comparación a la del cemento pórtland y a la gran abundancia en la corteza terrestre, que las hacen alternativas atractivas frente a los subproductos industriales como las cenizas volantes y escorias. Las características fisicoquímicas de la fase amorfa dependen del tipo de arcilla y en consecuencia también su actividad puzolánica y su desempeño como SCM. La incorporación de arcillas calcinadas genera distintos tipos y cantidad de fases hidratadas [4], modifica la estructura porosa del hormigón y la capacidad de combinar cloruros; en consecuencia el perfil de concentración de cloruros se ve afectado [1].

El objetivo de este trabajo es analizar la variación en la capacidad de combinar cloruros de hormigones elaborados con arcillas calcinadas de diferente composición mineralógica. Se elaboraron hormigones con un 25 % de reemplazo de cemento pórtland por arcillas calcinadas (illítica y caolinítica) y se determinaron los perfiles de concentración de cloruros libres y combinados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó un cemento pórtland (CP) cuyo clinker tiene una composición mineralógica determinada según Bogue de 63,6 % C_3S , 15,1 % C_2S , 2,8 % C_3A y 14,3 % C_4AF , y dos arcillas calcinadas procedentes de distintas regiones de Argentina. Previo a la calcinación las arcillas contenían aproximadamente 50 % de material arcilloso de diferentes características químicas y mineralógicas, siendo para ambas el cuarzo la principal impureza. La arcilla I fue colectada en la provincia de Buenos Aires y contiene 47 % de illita; la arcilla K fue colectada en la provincia de Santa Cruz y contiene 48 % de caolinita [5]. Las muestras fueron activadas térmicamente considerando el mineral arcilloso mayoritario: I a 950  C (IC) y K a 750  C (KC).

Se prepararon las muestras de ensayo a partir del CP y del reemplazo del 25 % de arcilla calcinada (CP25IC, CP25KC) en el CP. Las características físicas y mecánicas de las muestras fueron publicadas en un trabajo previo [5]. Los resultados obtenidos previamente, revelaron que la muestra CP25KC presenta mayor actividad puzolánica que la muestra CP25IC.

La metodología empleada consistió en la elaboración de pastas (relación agua/material cement ceo 0,50) para evaluar el tipo y cantidad de fases hidratadas desarrolladas a 28 días y la porosidad. Las fases hidratadas se estudiaron mediante termo-gravimetría y análisis térmico diferencial (DTG), utilizando un equipo STA 449 F3 Jupiter, Netzsch, a una velocidad de calentamiento de 2  C/min, en un rango entre 25 y 600  C. La porosidad se evaluó por intrusión de mercurio (MIP) utilizando un porosímetro por intrusión de mercurio Thermo Scientific Pascal140 y 440.

Con las muestras CP, CP25IC y CP25KC se elaboraron los hormigones HCP, HIC y HKC, respectivamente. En la preparación de los mismos se empleó como agregado fino una arena natural silícea con un módulo de finura de 2,35 y una densidad relativa de 2,67. Como agregado grueso se utilizó una piedra partida granítica. El tamaño máximo fue de 16 mm, la densidad relativa de 2,70 y el peso por unidad de volumen suelto y compactado de 1430 y de 1560 kg/m³, respectivamente. La relación agua/material cement ceo utilizada fue de 0,50 y el contenido unitario de cemento de 350 kg/m³. La

descripción completa de estos hormigones junto con la evaluación de su desempeño mecánico, fueron publicados en un trabajo previo [5].

Sobre los hormigones se determinó la difusión de cloruros siguiendo el procedimiento indicado en la norma ASTM C 1556. Se moldearon probetas de hormigón ($\varnothing = 100$ mm y $h = 200$ mm); el curado de las mismas fue de 24 horas en el molde y luego de desmoldadas se sumergieron en agua, hasta los 28 días. Una vez acondicionadas las probetas se sumergieron durante 35 días en una solución de NaCl (165 g/L). Cumplidas las edades se obtuvieron capas de polvo de hormigón, desde la superficie expuesta a la solución de NaCl hacia el interior, para realizar las determinaciones de cloruros totales (CT) y cloruros libres (CL), de acuerdo a la norma IRAM 1857. Los cloruros combinados (CC) se obtuvieron como la diferencia entre los CT y CL y el coeficiente aparente de difusión D_a y la concentración de cloruros superficiales C_s , en cada caso a través de la resolución de la ecuación de la segunda ley de Fick.

RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Hidratación y microestructura de los cementos mezcla

La Figura 1 muestra el análisis DTG para las pastas CP, CP25IC y CP25KC a los 28 días de hidratación. Los picos endotérmicos producidos entre 110-440 °C, corresponden a la deshidratación de los compuestos C-S-H y las fases alumínicas hidratadas del tipo C-A-H (AFt: ettringita, AFm: hemicarboaluminato de calcio y monocarboaluminato de calcio hidratado) y C-A-S-H (gel y fases de baja cristalinidad). Los picos situados entre 430-500 °C se deben a las fases hidratadas CH y C-A-H.

Para la pasta CP, los picos de C-S-H y CH corresponden a la hidratación de los silicatos (C_3S y C_2S); los picos de C-A-H y C-A-S-H a la hidratación de las fases C_3A y C_4AF . Cuando se analizan las pastas CP25IC y CP25KC se debe considerar que los compuestos C-S-H, C-A-H y C-A-S-H también se obtienen como producto de la reacción puzolánica [7], disminuyendo la cantidad de CH. El área correspondiente a la deshidroxilación del CH en la pasta CP25KC es menor comparado con las otras pastas y el área de los picos asignados a las fases que contienen aluminio es mayor, esto demuestra el consumo de CH debido a la reacción puzolánica de la arcilla caolinítica calcinada, produciendo además de C-S-H, fases alumínicas hidratadas [8]. La arcilla illítica calcinada posee una actividad puzolánica más lenta, por lo que a 28 días consume menor cantidad de CH, a la vez que la alúmina presente en la misma debió ser menor en cantidad y/o en reactividad.

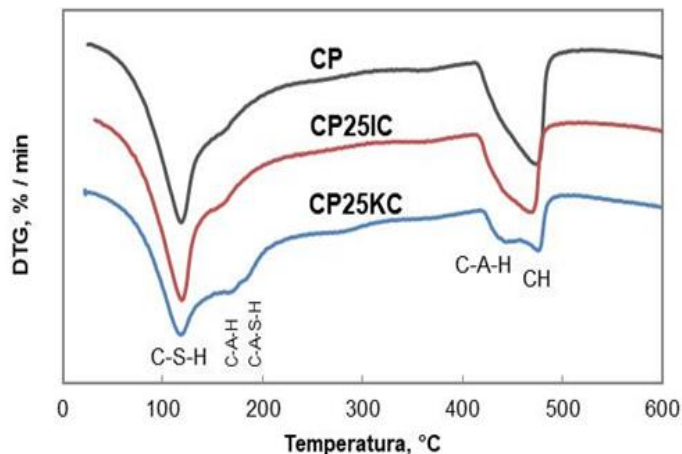


Figura 1: Análisis DTG para las pastas CP, CP25IC y CP25KC a los 28 días de hidratación.

La Figura 2 presenta la distribución de tamaños de poros para las pastas CP, CP25IC, y CP25KC a la edad de 28 días. En la misma se puede observar que las pastas CP25IC y CP25KC tienen una mayor cantidad de poros finos en comparación a la pasta CP, resultando una mayor porosidad total en ambas pastas con arcillas calcinadas. Esto se puede atribuir en principio a la mayor relación agua/cemento efectiva que poseen las pastas con arcillas calcinadas y también al refinamiento del tamaño de poros debido la reacción puzolánica [5] de las mismas.

Por otro lado, el aumento de la porosidad está acompañado de una reducción en el umbral del tamaño de poros ($0,07 \mu\text{m}$) para la pasta CP25KC y de un aumento ($0,45 \mu\text{m}$) para la pasta CP25IC, con respecto de la pasta CP ($0,09 \mu\text{m}$). Este último comportamiento puede deberse a la diferente reactividad de las arcillas calcinadas, siendo la KC más reactiva y por ello reduce más rápidamente el umbral del tamaño de poros que la IC.

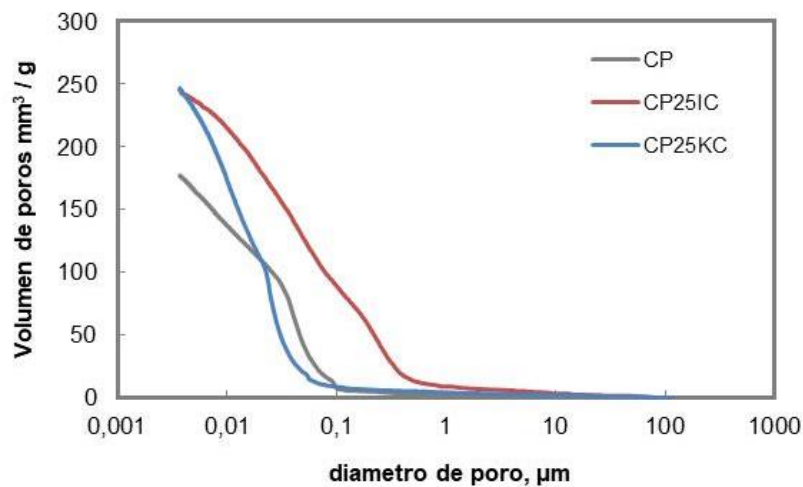
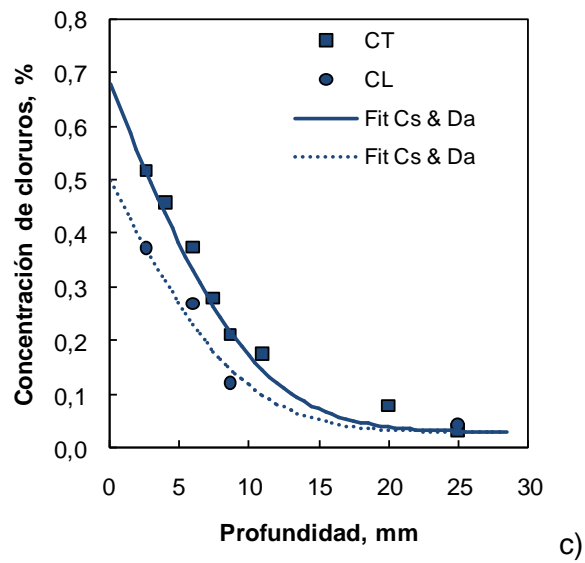
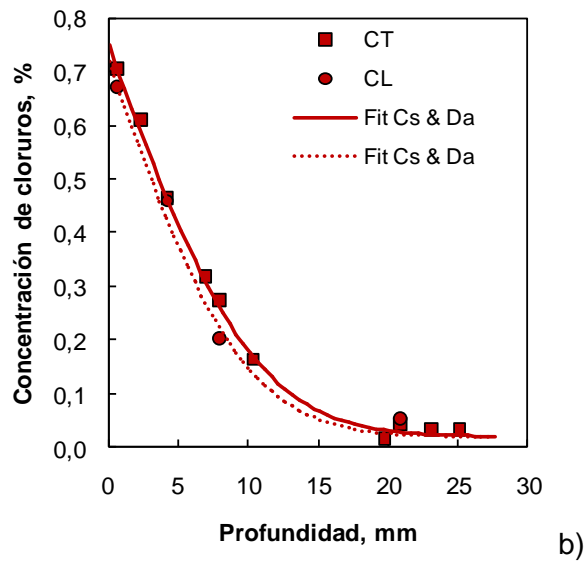
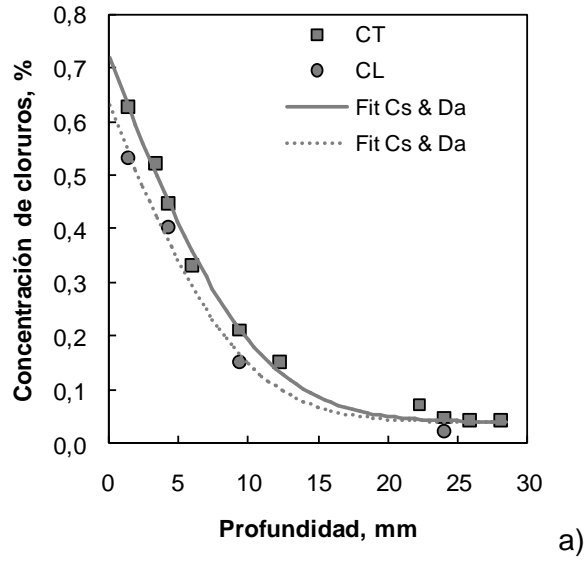


Figura 2: Distribución de tamaños de poros para las pastas CP, CP25IC, y CP25KC a la edad de 28 días.

Difusión de cloruros

En las Figuras 3 (a – c) se presentan los perfiles de cloruros totales (CT, línea continua) y cloruros libres (CL, línea discontinua) para los hormigones HCP, HIC y HKC. En ellos, la concentración de cloruros disminuyó con el aumento de la profundidad en la muestra y lógicamente la concentración de CT fue mayor que la de CL en todos los perfiles. En la Tabla 1 se presenta la concentración superficial (C_s) y el coeficiente de difusión aparente (D_a), en la misma puede observarse que el hormigón HIC obtuvo las C_s más altas y los D_a más bajos en comparación al resto de los hormigones, mientras que el hormigón HKC tuvo el comportamiento inverso (C_s más bajas, D_a más altos). La C_s está gobernada principalmente por la porosidad superficial del hormigón [9]; esto fue verificado en un estudio previo [10] a partir del ensayo de succión capilar, donde a los 28 días la capacidad de succión capilar fue de $0,403 \text{ g/cm}^2$, $0,437 \text{ g/cm}^2$ y $0,081 \text{ g/cm}^2$ para los hormigones HCP, HIC y HKC, respectivamente [10]. En cuando al comportamiento del D_a puede deberse a la afinidad para combinar cloruros que tienen las fases aluminicas presentes en las muestras; ya que como se observó en la Figura 1, la arcilla KC tiene mayor cantidad y/o reactividad de fase aluminica que la arcilla IC provocando en consecuencia una mayor difusión de los cloruros en la masa de hormigón.

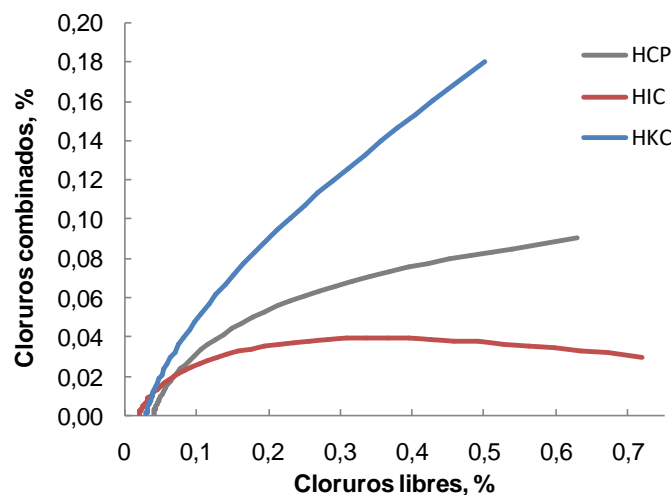


Figuras 3: Perfiles de cloruros totales (CT, línea continua) y cloruros libres (CL, línea discontinua) para los hormigones: a) HCP, b) HIC y c) HKC.

Tabla 1: Concentración superficial (Cs) y coeficiente de difusión aparente (Da).

Hormigón	Cloruros totales		Cloruros libres	
	Cs (%)	Da (m ² /s)	Cs (%)	Da (m ² /s)
HCP	0,72	11,2 x10 ⁻¹²	0,63	9,37 x 10 ⁻¹²
HIC	0,75	10,9 x10 ⁻¹²	0,72	9,30 x 10 ⁻¹²
HKC	0,68	12,9 x10 ⁻¹²	0,50	9,95 x 10 ⁻¹²

En la Figura 4 se representa la concentración de CL y CC, estos últimos obtenidos como la diferencia entre los CT y CL calculados mediante la segunda ley de Fick. En la misma se observa por un lado que la cantidad de CC en general aumentó con el incremento de la concentración de CL, en el caso del hormigón HIC los CC entre 0,3 y 0,4 de CL se mantienen y para valores mayores de CL disminuyen; y por otro lado que el hormigón HIC presentó la menor cantidad de CC, mientras que el HKC la mayor cantidad. Este comportamiento se pudo apreciar previamente en la Figura 3c por la mayor diferencia entre los perfiles de difusión del hormigón HKC en comparación al HCP para una misma profundidad entre los CT y CL; mientras que esta diferencia resultó menor para el HIC en comparación al HCP. La mayor capacidad de combinar cloruros del hormigón HKC se puede deber al mayor contenido y/o reactividad de fases de alumínicas (comprobada en pastas, Figura 1): los cloruros pueden unirse químicamente por las fases AFm para formar sal de Friedel y físicamente en el gel C-S-H [3]. La pasta CP25IC con menor cantidad de fases alumínicas hidratadas a 28 días (Figura 1), presenta la menor capacidad de combinar cloruros químicamente. No obstante lo anterior, es destacable que la profundidad que alcanzan los cloruros en cada una de las muestras no superan los 20 mm desde la superficie; esto es en términos generales, que la profundidad de penetración no se vio alterada por la incorporación de arcillas calcinadas, si bien la arcilla KC es capaz de inmovilizar más cloruros que la arcilla IC.

**Figura 4:** Relación entre la concentración de los cloruros libres y los cloruros combinados para los hormigones HCP, HIC y HKC.

CONCLUSIONES

De acuerdo a las experiencias realizadas con los materiales y la metodología empleados en este trabajo se puede concluir que el hormigón HIC obtuvo los menores coeficientes de difusión y que el hormigón HKC tuvo la mayor capacidad de combinar cloruros. No obstante lo anterior, la profundidad de penetración de cloruros desde la superficie fue menor a 20 mm para todos los hormigones, indistintamente del tipo de arcilla empleada. El aprovechamiento, de este recurso no afecta a la durabilidad del hormigón en cuanto al

ataque por cloruros produciendo beneficios en el cuidado del medio ambiente ya que se ahorrarían materias primas para la fabricación de cemento, reduciéndose además las emisiones de CO₂ y el consumo energético.

REFERENCIAS

- [1] Li D, Li LY, Wang X, "Chloride diffusion model for concrete in marine environment with considering binding effect", *Marine Structures*, 66, (2019), 44-51.
- [2] Shi Z, Geiker MR, De Weerd K, Østnor TA, Lothenbach B, Winnefeld F, Skibsted J, "Role of calcium on chloride binding in hydrated Portland cement–metakaolin–limestone blends", *Cement and Concrete Research*, 95, (2017), 205-216.
- [3] Guo Y, Zhang T, Tian W, Wei J, Yu Q, "Physically and chemically bound chlorides in hydrated cement pastes: A comparison study of the effects of silica fume and metakaolin", *Journal of Materials Science*, 54, (2019), 2152-2169.
- [4] Tironi A, Scian AN, Irassar EF, "Blended cements with limestone filler and kaolinitic calcined clay: Filler and pozzolanic effects", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(9), (2017).
- [5] Zito SV, Córdoba GP, Sposito R, Tironi A, Rahhal VF, Thienel KCh, Irassar EF, "Arcillas calcinadas como SCMs en hormigones", VIII Congreso Internacional y 22ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, (2018). ISBN: 978-987-470-350-7.
- [6] Kuliffayová M, Krajci L, Janotka I, Šmatko V, "Thermal behaviour and characterization of cement composites with burnt kaolin sand", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 108, (2012), 425-432.
- [7] Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF, "Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(2), (2014), 547-556.
- [8] Liu Y, Lei S, Lin M, Xia Z, Pei Z, Li B, "Influence of calcined coal-series kaolin fineness on properties of cement paste and mortar", *Constr. Build. Mater.*, 171, (2018), 558-565.
- [9] Tang L, Nilsson LO, Basheer PM, "Resistance of concrete to chloride ingress: Testing and modelling", CRC Press; (2011).
- [10] Córdoba GP, Zito SV, Sposito R, Rahhal VF, Tironi A, Thienel C, Irassar EF, "Concretes with calcined clay and calcined shale: Workability, mechanical, and transport properties", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 32(8), (2020), 04020224.

