

Estudio de la adición de arcillas calcinadas en la durabilidad de hormigones

Study of the addition of calcined clays in the durability of concrete

Rancés Castillo Lara^{*1}, Mathieu Antoni^{**}, Adrián Alujas Díaz^{*}, Karen Scrivener^{**}, José Fernando Martirena Hernández^{*}

* Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, Cuba

** Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL), SUIZA

Fecha de recepción: 21/ 07/ 2010
Fecha de aceptación: 30/ 09/ 2010
PAG. 25 - 40

Resumen

Actualmente son bien conocidas las ventajas económicas y medioambientales de la sustitución del clínker de cemento por otros materiales cementicios suplementarios. Las arcillas calcinadas en forma de metacaolín han recibido por ejemplo especial atención en años recientes. Se conoce que estas adiciones, cuando se añaden a morteros y hormigones, mejoran tanto su resistencia mecánica como su durabilidad. El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento de las propiedades físico-mecánicas y la durabilidad en microhormigones, empleando arcillas calcinadas y molidas como material sustituyente del 30% en peso del cemento Pórtland ordinario (CPO). Para ello se utilizó una tierra arcillosa, compuesta principalmente por mineral caolín de bajo grado de pureza, para la obtención de arcillas calcinadas como minerales cementicios suplementarios. Los mejores resultados se resistencia a la compresión a los 28 días se obtuvieron para la arcilla sedimentada y calcinada, la cual posee mayor contenido de mineral caolín debido a un proceso de purificación por sedimentación de la materia prima acometido sólo para esta adición. Sin embargo, los ensayos de absorción de agua por capilaridad arrojaron los mejores resultados para el suelo arcilloso calcinado, el cual posee una elevada finura en comparación al resto de los materiales estudiados. Los menores valores mostrados por esta adición, tanto de porosidad capilar como de sorptividad, indican que existió un predominio del fenómeno de la compacidad e impermeabilidad, lograda en la matriz cementicia al usar un material tan fino, por encima del efecto de la reacción puzolánica. Estudios en la microestructura del gel de C-S-H, usando energía dispersiva por rayos-X (EDX), demostraron como el empleo de arcillas calcinadas en sustitución del CPO favorece la formación de productos de hidratación más estables, principalmente monosulfos del tipo hemicarbo y monocarbo, lo cual es conveniente para el hormigón ante la posible acción de diferentes mecanismos de degradación.

Palabras Clave: Arcillas calcinadas, durabilidad, absorción capilar, porosidad, productos de hidratación

Abstract

Currently economical and environmental advantages of cement clinker replacement by other supplementary cementitious materials are well known. For example calcined clays, such as metakaolin, have drawn special attention during recent years. It is well known that these admixtures added to mortars and concretes improve mechanical strength as well as durability. The purpose of this study is to evaluate the behavior of physical-mechanical properties and durability in micro-concretes, by employing calcinated and grinded clays as replacement material, by 30% of ordinary Portland cement (OPC). Therefore, clay soil was employed, which is mainly composed by low-purity-kaolin mineral, so as to obtain calcined clays to be used as supplementary cementitious minerals. Best results for compressive strength at 28 days were obtained by sedimentary calcined clays, which have higher content of kaolin mineral thanks to a purification process by means of raw material sedimentation conducted on this admixture only. Nevertheless, capillary water absorption tests delivered best results for calcined clay soil, which finesse is quite high. Lower values showed by this admixture, as much for capillary porosity and sorptivity, revealed there was a predominance of compaction and impermeability phenomena achieved by cementitious matrix using such fine material, over the effect of puzzolanic reaction. Micro-structure studies on C-S-H gel, employing energy dispersive x-ray (EDX) technique, demonstrated that the use of calcined clays as replacement of RPC favors the creation of quite stable hydration products, mainly monosulfos of hemicarbo and monocarbo types, which is convenient for concrete against possible deterioration actions from different mechanisms.

Keywords: Calcined clays, durability, capillary absorption, porosity, hydration products

1. Introducción

La durabilidad del hormigón se ha convertido recientemente en el centro de investigación de numerosos autores y especialistas en todo el mundo.

1. Introduction

Concrete durability has recently become the focus point for several authors and specialists all over the world.

¹ Autor de correspondencia / Corresponding author:
E-mail: rancesc@uclv.edu.cu

En el caso particular de Cuba, por ser una isla con edificaciones muy cerca del ambiente marino, es de vital importancia el estudio del comportamiento durable de este material frente a los diferentes agentes agresivos externos.

La norma cubana NC 250-2005 “Requisitos de durabilidad para el diseño y construcción de edificaciones y obras civiles de hormigón estructural”, define a la durabilidad como la capacidad del hormigón para soportar durante la vida útil para la que ha sido diseñado, las condiciones físicas y químicas a las que va a estar expuesto.

Varios son los factores que condicionan las propiedades durables del hormigón. Entre ellos, desde el punto de vista interno, se encuentran la composición y distribución de sus componentes o materias primas, así como las características propias de su diseño estructural. Aquellos con particularidades externas al material, como son el grado de exposición y la agresividad del medio en que se encuentra, también son determinantes de esta propiedad.

El agua, además de constituir el 71% de la corteza terrestre y ser el material más usado por el hombre a escala mundial, puede considerarse como la causa fundamental de la degradación de los materiales de construcción, en especial del hormigón. Como uno de los constituyentes de este último, un exceso de su contenido expresado en altas relaciones agua cemento, es perjudicial en la calidad del material. Producto del fenómeno de exudación aumenta la presencia de poros capilares, principalmente aquellos conectados con el exterior, además que se incrementa el volumen de agua ocluida en la masa de hormigón convirtiéndose más tarde en grandes poros internos del material. Esta alta porosidad, además de comprometer las propiedades físico mecánicas del hormigón, influye en su impermeabilidad y por ende en su protección ante las acciones del medio externo, lo que provoca un detrimento de su durabilidad. Mientras más permeable sea el hormigón, con mayor facilidad penetrarán sustancias químicas agresivas, como son los iones cloruro y los sulfatos. Todos ellos necesitan un medio para trasladarse hacia el interior de la masa de hormigón, siendo el agua quien generalmente se lo facilita.

Estudiar los mecanismos de transporte de fluidos y sustancias dentro y hacia el material es práctica habitual para evaluar las propiedades durables en los mismos. Se ha demostrado que los gradientes de contenido de humedad, presión hidrostática, esfuerzos, y la concentración de químicos, afectan el estado de equilibrio de los fluidos en un material poroso, por lo tanto la transferencia de líquidos ocurre para restablecer dicho equilibrio.

In particular the case of Cuba, which is an island having buildings near marine environment, it is quite important to study durability behavior of this material against different external aggressive agents.

Cuban regulation NC 250-2005 “Durability requirements for design and construction of structural concrete buildings and civil works” defines durability as concrete ability to endure physical and chemical exposure conditions during operational life it has been designed for.

There are several factors affecting concrete durability properties. From internal point of view, those are composition and distribution of components and raw materials as well as structural design characteristics themselves. Among material external features, exposure degree and environmental aggressive conditions are also relevant for durability.

Water, besides covering 71% of earth’s crust and being the most used material by mankind, may be regarded as the fundamental reason for construction materials deterioration, especially concrete. Excess of water contained by concrete, expressed as high water-cement ratio, damages material quality. As a consequence of bleeding phenomenon, the presence of pore capillarity increases, mainly those connected to the exterior zone; furthermore the volume of water occluded in concrete mass increases, later turns into big pores inside the material. Such high porosity level, besides affecting concrete physical-mechanical properties, also affects impermeability and consequently its protection against external environmental actions, thus decreasing durability. The most permeable concrete is, the easiest access penetration of aggressive chemical substances will be, such as chloride ions and sulfates. All of them need a transportation means to reach the inner concrete mass, and water is the element that generally facilitates such work.

Studying fluids and substances transportation mechanisms inside and towards material is a common practice to assess durability properties on materials. It has been demonstrated that humidity content gradients, hydrostatic pressure, loads and chemical concentrations affect fluid equilibrium state in a porous material therefore; liquid transportation takes place in order to re-establish such equilibrium.

Este proceso de transporte de fluidos es generalmente descrito en términos de adsorción, difusión, permeabilidad y absorción. En el hormigón, tanto su estructura física (distribución y tamaño de poros) como el estado en que se encuentra el agua en estos poros, influye en este proceso de transporte (Muhammed Basheer, 2001).

Los mayores esfuerzos han estado encaminados hacia desarrollar las prestaciones del material, de forma tal que sea capaz de soportar los diferentes mecanismos de deterioro a los que estará expuesto. En este sentido, el uso de adiciones minerales activas en la fabricación de hormigones se ha mostrado como una alternativa viable y eficiente para incrementar las propiedades durables de dicho material. Esto se debe básicamente a que aparece un aumento del contenido de los productos de reacción, favorecido por la adicional formación de hidratados de la reacción puzolánica, lo que propicia menor porosidad capilar y por ende superior resistencia y durabilidad (Agarwal, 2006, Lawrence et al., 2005, Papadakis and Tsimas, 2002, Mehta and Monteiro, 2001).

Dentro de las puzolanas usadas para la fabricación de cementos mezclados y de hormigones, con vista a mejorar sus propiedades durables, se encuentra el metacaolín. Varios han sido los trabajos que han estudiado sus aportes favorables, al ser utilizada como sustituyente del cemento Portland ordinario. Se ha demostrado que el uso de metacaolín acelera la hidratación del cemento Portland y disminuye el contenido de hidróxido de calcio en las mezclas, mejora la permeabilidad y por tanto reduce la penetración de ión cloruro en hormigones expuestos al contacto con agua de mar, así como que aumenta la resistencia frente a ataque de sulfatos. Además, las mezclas fabricadas con esta adición muestran menores valores de porosidad, absorción de agua y sorptividad (Bai et al., 2003, Al-Akhras, 2006, Justice, 2005, Talero, 2005, Sabir et al., 2001, Gonçalves et al., 2009).

El inconveniente del uso de metacaolín se centra en la necesidad de arcillas puras en mineral caolín para su producción y los altos costos energéticos asociados a este proceso. Formas viables de disminuir estas desventajas serían el empleo de arcillas de más bajo grado de pureza, unido a un eficiente proceso energético de producción durante su calcinación. El presente trabajo emplea como materia prima un suelo arcilloso de bajo grado de pureza de mineral caolín. En un trabajo anterior (Castillo Lara et al., 2010) se demostró como las arcillas calcinadas provenientes de este suelo arcilloso poseían muy buenas propiedades puzolánicas, cuando eran empleadas como materiales sustituyentes del cemento Portland ordinario en pastas y morteros.

Such fluid transportation process is generally described in terms of adsorption, diffusion, permeability and absorption. In concrete, physical structure (distribution and pores size) as well as water condition inside these pores, influence the transportation process (Muhammed Basheer, 2001).

The most relevant efforts are oriented to obtain material performances, so that it can be able to endure different damage mechanisms it will be exposed to. In that sense, the use of active mineral admixtures in concrete fabrication has proven to be a feasible and effective alternative to increase durability properties of such material. It basically occurs because of increased content of reactive products, favored by the additional generation of hydrates in the puzzolanic reaction, which enables lower capillary porosity and, therefore, higher strength and durability (Agarwal, 2006, Lawrence et al., 2005, Papadakis and Tsimas, 2002, Mehta and Monteiro, 2001).

Among puzzolans used for cement and concrete mixtures, in the search of improving durability properties, metakaolin is found. There have been several studies assessing its great contribution when used as replacement material for ordinary Portland cement. It has been demonstrated that metakaolin accelerates Portland cement hydration and decreases calcium hydroxide presence in mixtures, improving permeability and therefore, reducing ion chloride penetration in concretes exposed to sea-water contact, also increasing resistance against sulfate attacks. Furthermore, mixtures elaborated from such admixture show lower porosity, water absorption and sorptivity values (Bai et al., 2003, Al-Akhras, 2006, Justice, 2005, Talero, 2005, Sabir et al., 2001, Gonçalves et al., 2009).

The inconveniences of metakaolin employment are based on the requirement of pure kaolin mineral content and high energetic costs involved in production process. Some feasible ways to decrease such inconveniences would be the employment of clays with lower purity degree, together with an effective energetic production process during calcination. The current study considers a low purity degree of kaolin mineral in clay soil as raw material. A previous study demonstrated that calcined clays from clay soil had quite good puzzolanic properties when employed as replacement of ordinary Portland cement in mixtures and mortars.

El presente trabajo se centra en evaluar el comportamiento de las propiedades físico-mecánicas y la durabilidad en microhormigones fabricados con arcillas calcinadas como material sustituyente del cemento Pórtland ordinario. Los estudios se realizaron en dos escalas: a nivel macroestructural se determinó la resistencia a la compresión y la absorción de agua con el correspondiente análisis de sus parámetros básicos de porosidad efectiva (masa de agua que se requiere para saturar el material) y sorptividad (grado de penetración). Mientras, a escala micro, se determinó su aporte en la formación de productos de hidratación más estables mediante la técnica de energía dispersiva por rayos-X.

2. Materiales y métodos experimentales

2.1 Materias primas

Los ensayos microestructurales realizados se desarrollaron en el Laboratorio de Materiales de Construcción (LMC), EPFL, Suiza, mientras que los estudios encaminados a evaluar la macroestructura se realizaron en el Centro de Investigación y Desarrollo de las Estructuras y los Materiales (CIDEM), UCLV, Cuba. Para la fabricación de las mezclas se usó cemento cubano P350, clasificado como tipo I según la norma americana ASTM C150-02 y con resistencia a la compresión a los 28 días de 35 MPa. La Tabla 1 contiene un resumen de su composición química y algunas de sus características físicas.

Dos tipos de arcillas calcinadas fueron estudiadas básicamente. La adición designada como T-120 consiste en un suelo arcilloso, mientras que la arcilla sedimentada, producto de la sedimentación de dicho suelo, fue designada como AS-900. La preparación de estos materiales consistió en calcarlos a 900 °C durante 1 hora, bajo condiciones controladas de temperatura en un horno de laboratorio, y luego molerlos durante 120 minutos en un molino de bolas con capacidad de 600 litros.

Como materia prima para la producción de ambas adiciones se utilizó un suelo arcilloso, proveniente del centro montañoso del país y usado comúnmente para la producción de ladrillos y bloques cerámicos. Este se caracteriza por ser una mezcla de minerales de arcilla, básicamente caolinita y montmorillonita, todos ellos con muy bajo grado de pureza (Fernandez, 2009).

Con el fin de evaluar el aporte de las adiciones minerales activas, se introdujo una serie con igual cantidad de cemento, sustituyendo éste por un filler calcáreo (F).

The purpose of the current research is to assess the behavior of physical-chemical properties and durability on micro-concretes elaborated from calcinated clays as substitute replacement of ordinary Portland cement. Studies were developed on two scales. At macro-structural level, compressive strength and water absorption were determined by means of the corresponding basic parameters of effective porosity (water mass required to saturate material) and sorptivity (penetration extent). While, at micro-structural level, the contribution to more stable hydration products was determined by means energy dispersive x-ray technique.

2. Materials and experimental methods

2.1 Raw materials

Micro-structure tests were conducted at Construction Materials Laboratory (LMC), EPFL-Switzerland. While studies developed to asses macro-structures were conducted at the Research and Development Center for Structures and Materials (CIDEM), UCLV - Cuba. Cuban P350 cement was employed to elaborate samples, classified as type I, according to American regulation ASTM C150-02 having a compressive strength of 35 MPa at 28 days. Table 1 shows a summary of its chemical composition and some physical features.

Two kinds of calcined clays were basically studied. Admixture named T-120 is composed of clay soil, while sedimentary clay, from such soil sedimentation, was named AS-900. The elaboration of such materials consisted in a calcination process at 900 °C for 1 hour, under controlled temperature conditions in a laboratory furnace and, then they were grinded during 120 minutes by a ball mill of 600 liters capacity.

Clay soil was employed as raw material for both admixtures elaboration, from national mountain range, which is commonly used for the production of bricks and ceramic blocks. This admixture is characterized as a mineral clay admixture, basically kaolinite and montmorillonite, all of them with low purity degree (Fernandez, 2009).

So as to assess the contribution of active mineral admixtures, a set containing the same amount of cement was introduced by replacing cement by calcareous filler (F).

Este material fue molido durante 60 minutos para disminuir su finura hasta valores inferiores al cemento y similares al resto de las adiciones. En la Tabla 1 aparecen también mostradas las propiedades físicas y químicas de todas las adiciones usadas.

Such material was grinded during 60 minutes to achieve lower fineness than cement's and similar to the other admixtures. Table 1 also indicates physical and chemical properties of used admixtures.

Tabla 1. Composición química y propiedades físicas del cemento y adiciones utilizadas
Table 1. Chemical composition and physical properties of employed cements and admixtures

Propiedades/Properties	CPO	T120	AS-900	F
SiO ₂	22,034	57,74	43,89	0,20
Al ₂ O ₃	4,85	18,71	24,73	0,50
Fe ₂ O ₃	3,23	7,07	11,13	0,13
CaO	60,58	1,85	1,38	54,78
MgO	1,65	1,80	2,63	0,27
SO ₃	3,22	0,02	0,08	0,1
K ₂ O	0,621	0,65	1,10	0,10
MnO	0,075	0,12	0,14	0,01
Na ₂ O	0,303	2,68	1,99	0,10
PPI	3,31	8,57	9,81	43,00
Álcalis/Alkalis % (Na ₂ O) eq	0,71	3,11	2,70	0,17
Superficie específica/Specific surface (m ² /g)	1,11	7,05	5,19	1,09
Densidad/Density (g/cm ³)	3,12	2,86	2,59	2,70
Tamaño medio de grano/Average grain size (µm)	25,45	3,83	7,47	10,42

La Figura 1 muestra una comparación entre las curvas granulométricas del cemento y las adiciones empleadas en este estudio, obtenidas a partir de la técnica de granulometría láser. Puede verse como el cemento usado es el material más grueso, con 25.45 µm como tamaño medio de partícula. Todas las adiciones, a partir del tratamiento de molienda realizado, presentan valores inferiores de finura respecto al cemento.

Figure 1 shows a comparison between cement and admixtures granulometry curves used in this study, obtained by means of laser granulometry technique. It can be seen that employed cement is the thickest material, having 25.45 µm average particle sizes. All admixtures grinded by such conducted treatment show lower fineness values compared to concrete.

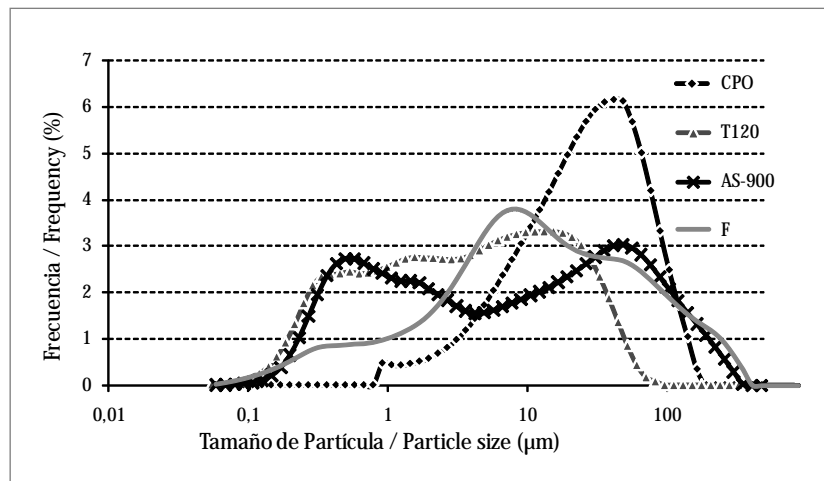


Figura 1. Distribución de tamaño de partícula de las materias primas
Figure 1. Distribution of particles sizes from raw materials

2.2 Método experimental

El presente estudio se dividió en las siguientes fases experimentales:

Fase 1: Proceso de sedimentación y calcinación del suelo arcilloso y la arcilla sedimentada

El suelo arcilloso en su estado natural fue sometido a un proceso de sedimentación, obteniéndose un material arcilloso purificado. Como agente defloculante se utilizó el silicato de sodio a una concentración de 0,02%, lo cual ayudó a alcanzar los menores tamaños de grano posible y favoreció la eficiencia de dicho proceso. La calcinación se realizó en una mufla de laboratorio, en la que se colocaron los materiales en crisoles cerámicos, a una temperatura y tiempo de residencia de 900 °C y 1 hora respectivamente.

Fase 2: Activación a través de molienda de las arcillas calcinadas, ceniza de paja de caña y filler calcáreo.

Fase 3: Aplicación y estudio en microhormigones

Se fabricaron probetas de microhormigón de 40x40x160 mm, según los requerimientos de la norma cubana NC 54-207, manteniendo 30% de sustitución del cemento por las adiciones. Para ello se empleó cemento Portland ordinario P350 y agregado calcáreo, ambos usados comúnmente por la industria de la construcción en Cuba. Fue usado un aditivo químico líquido superfluidificante reductor de agua al 1% del peso total de aglomerante, lo que permitió disminuir la relación agua/aglomerante a 0.4. El agregado utilizado fue una arena artificial procedente de la trituración de rocas calizas. Esta fue tamizada para conformar tres fracciones, combinadas de forma tal que se optimizara el por ciento de vacío a ocupar por la pasta cementante. La fracción gruesa (2.5-5.0 mm) representó el 50% del peso total de agregado, mientras que la media (0.5-2.5 mm) y la fina (0-0.5 mm) correspondieron al 25% respectivamente. Estas muestras fueron ensayadas para determinar su resistencia a la compresión a 1, 7 y 28 días. Los resultados se muestran en la Figura 2.

El efecto del uso de las puzolanas sobre la durabilidad del hormigón fue evaluado a partir de comparar entre las diferentes mezclas, con o sin adición, los resultados del ensayo de absorción de agua, obtenidos según la norma cubana NC 345:2005 "Hormigón endurecido - Determinación de la absorción de agua por capilaridad".

2.2 Experimental Method

The current study was divided into the following experimental phases.

Phase 1. Sedimentation and calcination process on clay soil and sedimentary clay

Clay soil under natural condition was exposed to sedimentation process thus obtaining a purified clay material. Sodium silicate was employed as deflocculate agent with a concentration of 0.02%, which helped to achieve the lowest possible grain sizes and contributed to the effectiveness of such process. Calcination was conducted in a laboratory muffle, where materials were placed on ceramic pots at temperature and residence time of 900 °C and 1 hour, respectively.

Phase 2: Activation by means of grinding treatment on calcined clays, sugar cane straw and calcareous filler.

Phase 3: Application and study in micro-concretes

Micro-concrete samples were elaborated of 40x40x160mm, in accordance with requirements by Cuban regulation NC 54-207, by replacing 30% of cement by admixtures. Ordinary Portland cement was employed with calcareous aggregate, both commonly used by construction industry in Cuba. A liquid chemical super plasticizer water reducer additive was employed at 1% of total binder agent weight, which allowed the reduction of water/binder ratio to 0.4. Artificial sand obtained from limestone crushing process was employed as aggregate. Limestone was sieved to settle three portions, combined in such a way the air space percentage will be effectively covered by cementious paste. The thick portion (2.5-5.0 mm) represented 50% of total aggregate weight, while medium-size portion (0.5-2.5 mm) and fine portion (0-0.5 mm) corresponded to 25%, respectively. These samples were tested to determine compressive strength at 1, 7 and 28 days. Results are shown in Figure 2.

The effect of puzzolans over concrete durability was evaluated by means of a comparison among different mixtures, containing and not containing admixtures. Water absorption test results were obtained in accordance with Cuban regulation NC 345:2005 "Hardened concrete - Determination of water absorption by means of capillarity".

Las muestras a ensayar se tomaron a partir de seccionar una probeta de 40 x40x160 mm en láminas de 20 a 30 mm de espesor. Seguidamente, éstas fueron pre acondicionadas a equilibrio de humedad, el cual se logró con un secado a 50 °C durante 48 horas hasta peso constante. Luego de enfriadas a temperatura ambiente, las áreas laterales de las muestras se cubrieron con parafina y se les determinó en ese momento el peso inicial (o perfectamente seco). Posterior a ello, se colocaron sobre un lecho de arena fina de no más de 10mm de espesor en un recipiente estanco que contenía una altura de agua de aproximadamente 5mm por encima del lecho de arena y se midió en el tiempo la penetración del líquido por medio de la diferencia de peso. Los intervalos de las mediciones fueron de 5, 10, 15, 30 min; 1, 2, 3, 4, 6 horas; 1, 3, 5, y 7 días a partir del inicio del ensayo. Todas las muestras de microhormigones fueron evaluadas a 1, 7 y 28 días de fabricado el material. Para la obtención de los resultados de absorción de agua por capilaridad se tomaron los valores promedios de las mediciones hechas en 5 especímenes para cada mezcla a cada edad, representados en la Figura 4. En el caso de la sorptividad se tomaron para el cálculo los 10 primeros valores de absorción de agua para cada curva y se realizó un promedio de los resultados obtenidos para 5 especímenes para cada muestra a cada edad. Estos resultados se representan en la Figura 6. La sorptividad fue obtenida, para cada muestra y edad de ensayo, según la expresión:

$$i = S\sqrt{t}$$

i: volumen de agua absorbido por unidad de sección transversal (mm) ó (mm³/mm²)/

Volume of absorbed water per transverse section unit (mm) or (mm³/mm²)

S: sorptividad/sorptivity (mm/vs)

t: tiempo/time (s)

La porosidad capilar fue determinada al relacionar porcentualmente la masa completamente seca de las muestras analizadas con sus valores de peso saturado sin humedad superficial. Las muestras, luego de concluir el ensayo de capilaridad a los 7 días, se sumergieron durante 48 horas en un recipiente con agua, tomándose los valores de su peso en el aire sin humedad superficial. Los resultados se expresan en la Figura 5.

Con vista a evaluar en los microhormigones la influencia de la arcillas calcinadas en la hidratación del cemento a escala microestructural, se realizó un análisis de energía dispersiva por rayos-X (EDX por sus siglas en inglés) mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

The samples to be tested were obtained by dividing a 40x40x160 mm specimen into 20 to 30 thickness sheets. Consequently, such sheets were previously protected under equilibrium moisture, which was achieved with a drying period of 48 hours at 50 °C until reaching constant weight. Afterwards sheets were cooled at environmental temperature, samples' side areas were covered with paraffin and, at this moment their initial weight was determined (completely dried). Later they were placed on a fine sand bed, not higher than 10 mm thickness, in a sealed container with water coverage of approximately 5mm over sand bed and; liquid penetration time was measured by means of weight differences. Measurement intervals were of 5, 10, 15, 30 minutes; 1, 2, 3, 4, 6 hours; 1, 3, 5, y 7 days from test beginning date. All micro-concrete samples were evaluated at 1, 7 and 28 days from material elaboration date. So as to obtain capillary water absorption results, average values were taken from measurements conducted on 5 specimens for each mixture at each given age, which are depicted in Figure 4. In the case of sorptivity, the 10 first water absorption values on each curve were considered for calculation, and an average was calculated on results obtained by 5 specimens for each sample at each age. Such results are indicated in Figure 6. Sorptivity was obtained for each sample and test age, in accordance with the following expression:

Capillary porosity was determined by comparing percentage of completely dry mass on tested samples with their saturated weight values without surface moisture. After samples completed capillary test at 7 days, they were submerged during 48 hours under a water container, then their weight values were measured in normal air conditions without surface moisture. Results are indicated in Figure 5.

In order to assess the influence of calcined clays on micro-concretes regarding cement moisture at micro-structural scale, an energy dispersive x-ray (EDX) test was conducted by means of a scanner electronic microscopy (SEM).

Esta técnica permitió determinar las relaciones atómicas, tanto en el C-S-H interno como externo, para así poder comparar químicamente las composiciones de hidratos similares en diferentes sistemas cementicios, y de esta forma poder determinar las fases anhidras e hidratadas en las muestras estudiadas. Para ello, las muestras fueron preparadas a partir de rodajas tomadas a las probetas de microhormigón, las cuales fueron impregnadas en resina para conformar las secciones pulidas. Básicamente se comparó el sistema más puro en arcilla (AS-900) con la referencia de portland puro (CPO) a los 28 días, tanto para el C-S-H interno como el externo (Figura 8 y 9 respectivamente).

3. Resultados y Discusión

3.1 Análisis de los resultados en microhormigones.

Los autores del presente trabajo, con vista a una aplicación práctica de los resultados obtenidos en trabajos precedentes a nivel de pastas y morteros, decidieron realizar un escalado y evaluación en microhormigones. Esto serviría como premisa de su utilización en las tecnologías existentes que emplean este tipo de mezcla. El microhormigón es un mortero estructural, el cual se fabrica con áridos de diferente granulometría, fino, grueso y medio a una escala reducida, donde el tamaño del árido no excede los 10 o 12 mm, pudiendo ser menor en algunos casos según el producto para el cual va a ser utilizado.

Resistencia a la compresión.

La Figura 2 muestra los resultados del ensayo de resistencia a la compresión para las muestras fabricadas de microhormigón. Todos los valores a los 28 días fueron superiores a los 45 MPa y el sistema AS-900 alcanzó el máximo de valores con aproximadamente 80 MPa, siendo esto consecuente con los resultados previos obtenidos en morteros. La gráfica muestra una tendencia del suelo arcilloso calcinado (T-120) a incrementar sus valores a mayores edades, los que posiblemente lleguen a sobrepasar los correspondientes a aquellos de Portland puro. Estos valores superiores de resistencia a la compresión pueden ser producto de la reacción puzolánica desarrollada por estas adiciones, unido al efecto de mayor compacidad que confieren a la matriz cementante debido a su alta finura.

Such technique enabled the determination of atomic relations for internal and external C-S-H, thus allowing a comparison on chemical compositions of similar hydrates in different cementitious systems and therefore to determine hydrated and non-hydrated phases on studied samples. To conduct such determination, micro-cement specimens were sliced, and they were soaked with resin to mold polished sections. Basically the purest clay system (AS-900) was compared to ordinary Portland cement (OPC) at 28 days, for internal and external C-S-H (Figures 8 and 9, respectively).

3. Results and Discussion

3.1 Analysis of micro-concretes results

Authors of the current study decided to develop a ratio scaling and evaluation on micro-concretes, in order to reach a practical application of results obtained from previous researches on pastes and mortars. Such information would serve as premise for the use of available technologies employing this type of mixture. Micro-concrete is a structural mortar which is elaborated with aggregates of different granulometry: fine, coarse, medium at a reduced scale, where aggregate size does not exceed 10 or 12 mm, in some cases it can even be smaller, depending on the product it will be used for.

Compressive strength

Figure 2 shows the results on compressive strength test for samples elaborated from micro-concrete. All values at 28 days were higher than 45 MPa and AS-900 system reached the highest value, approximately 80 MPa, which agrees with previous results obtained from mortars. The graph shows the trend of calcined clay soil (T-120) to increase its values at older ages, which might possibly exceed pure Portland values. Higher compressive strength values may be explained by puzzolanic reaction developed by these admixtures, together with higher compaction effect granted to cementitious matrix, due to its high fineness.

Para poder comparar el comportamiento de las arcillas calcinadas, tanto en morteros como en microhormigones, los valores de resistencia a la compresión fueron expresados en la figura 3 de forma porcentual respecto a los valores obtenidos en el filler correspondiente en cada caso (línea punteada). Importante señalar como los resultados en microhormigones (MC) son muy consistentes con aquellos obtenidos en morteros (ver Figura 3), manteniéndose la arcilla sedimentada y calcinada (AS-900) como el material más reactivo de todos. Además puede verse como aparecen a edades tempranas (1d), en los microhormigones con 30% de sustitución del cemento por puzolanas, resistencias a la compresión superiores a la mezcla de referencia con igual cantidad de cemento (sistema Filler). Este hecho indica las potencialidades de estos materiales para ser usados como adiciones minerales activas en sustitución del cemento, sin afectar considerablemente las exigencias, en procesos tecnológicos en cuanto a resistencia a la compresión a edades tempranas.

In order to compare calcined clays behavior in mortars and micro-concretes, compressive strength values were percentually expressed (Figure 3) in relation to values obtained by the corresponding filler for each case (dashed line). It is important to highlight that micro-concrete values (MC) are in accordance with values obtained by mortars (see Figure 3), being sedimentary calcined clay (AS-900) the most reactive material of all. Besides, at early ages (1d), compressive strengths - higher than reference mixture with the same cement content (Filler system) - can be observed in micro-concretes with 30% of cement replacement by pozzolans. Above indicates the potential use of such materials as active mineral admixtures in replacement of cement - not considerably affecting requirements - for technological processes as far as compression is concerned at early ages.

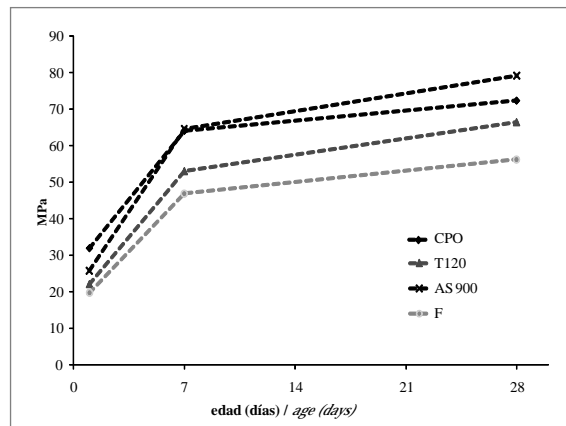


Figura 2. Resistencia a la compresión en microhormigones
Figure 2. Compressive strength in micro-concretes

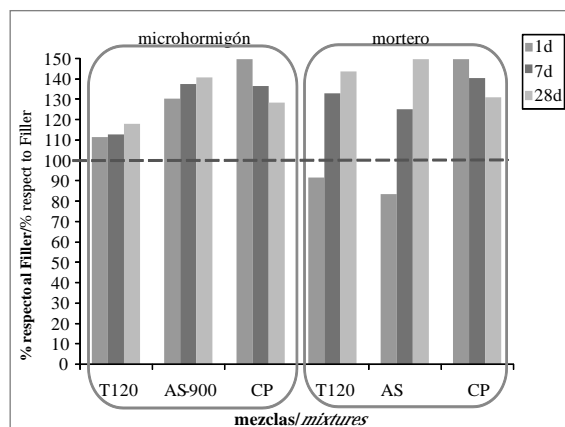


Figura 3. Comparación entre morteros y microhormigones
Figure 3. Comparison between mortars and micro-concretes

Absorción de agua

Los cambios de la estructura de poros son determinantes en la durabilidad del hormigón. Su formación y desarrollo en el tiempo pudo evaluarse mediante un ensayo de absorción de agua por capilaridad (Figura 4), lo que permitió medir los valores de sorptividad para cada muestra (Figura 6). De esta forma pudo estudiarse el aporte de las adiciones minerales activas, como sustituyente del Cemento Portland Ordinario, en el comportamiento durable de los microhormigones fabricados.

Water absorption

Changes in pores structure are determinant for concrete durability. Their formation and development throughout time was evaluated by means of a capillary water absorption test (Figure 4), which enabled the measurement of sorptivity values for each sample (Figure 6). In this way the contribution from active minerals admixtures was studied, as a replacement of ordinary Portland cement, on durability behavior of elaborated micro-concretes.

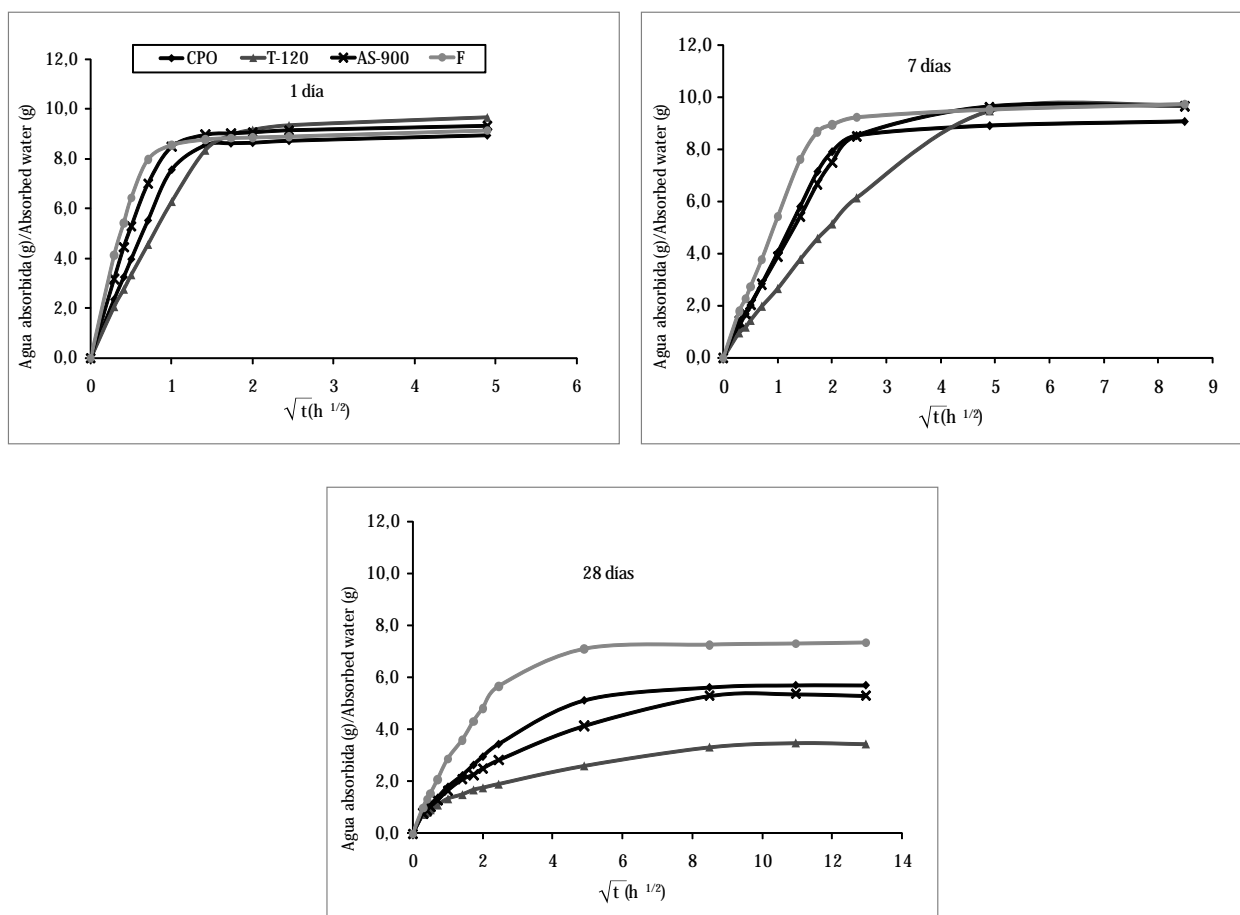


Figura 4. Absorción de agua en microhormigones

Figure 4. Water absorption in micro-concretes

Las curvas en la Figura 4 muestran una disminución de la absorción de agua en el tiempo para todos los especímenes, lo que indica una densificación de la microestructura debido a la formación de hidratos, ya que aumenta la compacidad y por tanto disminuye la porosidad. Este fenómeno se acentúa en el caso del suelo arcilloso calcinado (T-120), ya que a los 28 días es quien muestra los menores valores de absorción de agua. La alta finura de esta adición puede ser fundamental en los resultados para esta muestra, ya que pudiera predominar un efecto de compacidad o empaquetamiento entre las partículas.

Es importante como en las curvas de la Figura 4 para todas las edades es predominante el sistema filler (F) como el de menor valor de tiempo en el punto crítico (punto de inflexión de la curva a partir del cual no existe variaciones significativas en los valores de absorción de agua, se definirá como la intersección de dos líneas extrapolares, desde el punto de vista práctico es cuando el frente de agua ha avanzado hasta la parte superior), es decir que éste es el que presenta una saturación más rápida en el tiempo. Esto puede ser debido a que tiene menor contenido de productos de reacción, ya que se substituyó el cemento por un material casi inerte, lo que provoca un llenado insuficiente de la matriz cementante. Esto trae como consecuencia que se aumente la porosidad respecto a al resto de los sistemas, de ahí que se muestre como el de mayor absorción.

Puede verse en la misma figura como los valores totales de agua absorbida para todos los sistemas no parecen variar mucho, a diferencia de los puntos críticos para cada uno de ellos que sí muestran un desplazamiento hacia la derecha, símbolo este de consumo de mayor tiempo para alcanzar la saturación.

Otro factor importante en la durabilidad del material es la porosidad efectiva, que no es más que el volumen de agua que un hormigón podría absorber en condiciones dadas, los resultados se expresan en la Figura 5.

En esta Figura 5 puede observarse como en el transcurso del tiempo todos los materiales utilizados reducen el porcentaje de volumen de agua absorbida, ya que la estructura del hormigón es más densa, por lo que disminuye la porosidad. En el caso del suelo arcilloso calcinado T-120 se alcanza el menor porcentaje de porosidad a los 28 días, mientras que para la AS-900 se muestra muy similar al portland puro (CPO). Existe una tendencia clara a que el sistema fabricado con la arcilla sedimentada y calcinada AS-900 disminuya su porosidad a mayores edades por debajo de la muestra de microhormigón fabricada sin sustitución de cemento Portland.

Curves in Figure 4 show a decrease of water absorption for all specimens throughout time, which suggests a micro-structure densification due to hydrates development as compaction increases and, consequently porosity deceases. This phenomenon is marked in the case of calcined clay soil (T-120), since at 28 days this is the specimen showing lower water absorption results. Admixture fineness can be fundamental for results in this sample, since a compaction or packaging effect could predominate among particles.

In curves Figure 4 it is remarkable that for all ages Filler (F) is predominant having lower time value at critical point (curve inflexion point from which there are no significant variations for water absorption values; it shall be defined as the intersection of two projection lines; from practical point of view is when water level has moved towards the upper section), i.e it is the one showing faster saturation throughout time. It may be due to lower content of reaction products, since cement was replaced by an almost inert material leading to an insufficient filling of cementious matrix. Consequently, porosity increases in comparison to the other systems hence it is the higher absorption system.

In the same figure it is remarkable that total water absorption values do not seem to vary significantly, unlike critical points in each system that displace towards the right meaning that they need longer time to achieve saturation.

Another relevant factor on material durability is effective porosity, which is water volume a concrete is able to absorb under given conditions, results are expressed in Figure 5.

Figure 5 shows that all studied materials reduced percentage of absorbed water volume throughout time, because concrete structure is denser, thus decreasing porosity. In the case of calcined clay soil T-120, it reaches the lower porosity percentage at 28 days, while AS-900 is quite similar to pure Portland cement (OPC). System elaborated from sedimentary and calcined clay AS-900 shows a clear trend to decrease porosity at older ages, quite lower than micro-concrete sample elaborated without Portland cement replacement.



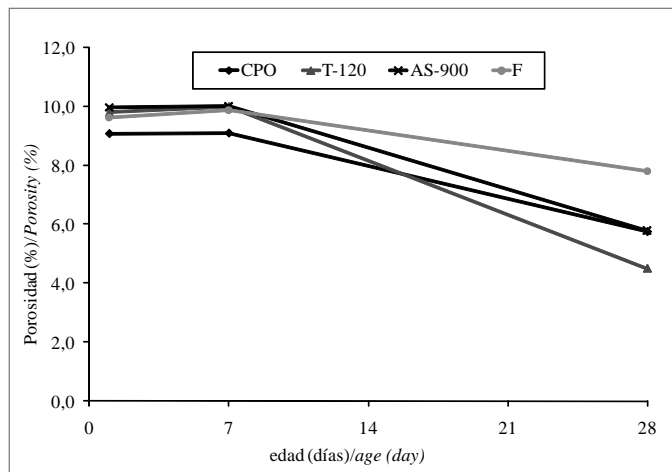


Figura 5. Porosidad efectiva
Figure 5. Effective porosity

Nuevamente como se muestra en la Figura 6 el suelo arcilloso calcinado (T-120) se muestra como la adición mineral de mejor comportamiento a lo largo del tiempo, siendo en este caso el que logra los valores más bajo de sorptividad a los 28 días. A esta misma edad, tanto para los microhormigones con 100% de cemento portland como en aquellos con un 30% de sustitución del mismo por arcilla sedimentada y calcinada, se muestran valores muy similares de sorptividad, los cuales indican una tendencia a alcanzar valores más inferiores para el caso del sistema AS-900, incluso pudieran llegar a sobrepasar a los de T-120 a mayores edades. Esto indica que, cuando se usa estos tipos de puzolana en sustitución del cemento pórtland, es posible disminuir el grado de penetración del agua dentro de la masa del hormigón, lo cual evita una acción más fuerte y directa de aquellos elementos agresivos que puedan afectar la durabilidad del material.

Figure 6 shows that calcined clay soil (T-120) is once again the mineral admixture having best behavior throughout time, reaching lower sorptivity values at 28 days. At the same age, micro-concretes elaborated with 100% of Portland cement as well as those with a 30% replacement by sedimentary and calcined clay, have quite similar sorptivity values, which indicate a trend to achieve lower values for the case of AS-900 system; they could even exceed T-120 values at older ages. It means that when these types of pozzolans are used to replace Portland cement, it is possible to decrease water penetration level inside a concrete mass, thus avoiding direct and stronger effects from aggressive elements affecting material durability.

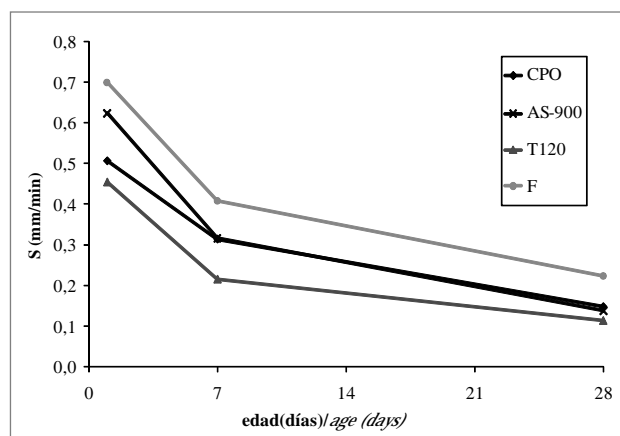


Figura 6. Sorptividad en microhormigones
Figure 6. Sorptivity in Micro-concretes

Análisis del C-S-H por EDX

Fueron confeccionadas secciones pulidas a las diferentes muestras de microhormigón para su estudio en EDX. Fue interés principal evaluar el aporte de las arcillas calcinadas en la microestructura cementicia del material, por lo que se comparó los resultados de la arcilla sedimentada y calcinada (AS-900) con los de portland puro (CPO). La Figura 7 muestra puntos representativos donde se realizaron los análisis, a) para el C-S-H interno y b) para el C-S-H externo.

C-S-H Analysis by means of EDX

Polished sections were prepared on different micro-concrete samples to conduct EDX analysis. The main purpose was to evaluate calcined clays (AS-900) contribution on material cementious micro-structure therefore; results from sedimentary calcined clays (AS-900) were compared to pure Portland cement's values (OPC). Figure 7 shows representative points where analyses were conducted: a) internal C-S-H and b) external C-S-H.

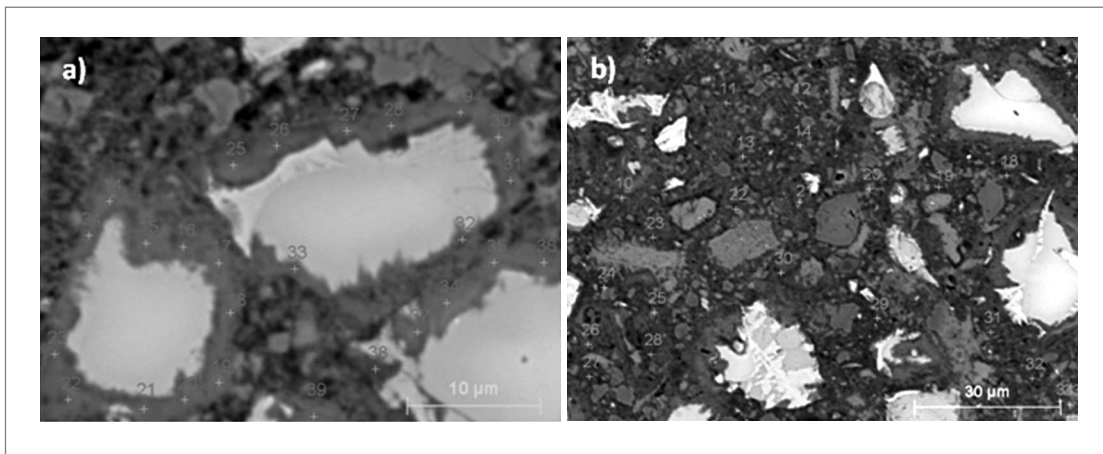


Figura 7. Ejemplo de puntos seleccionados para análisis de EDX en el a) C-S-H interno y b) C-S-H externo
 Figure 7. Example of selected points to analyze internal C-S-H and external C-S-H by means of EDX

Las relaciones atómicas de los elementos encontrados en los puntos de análisis fueron ploteadas como Al/Ca vs. Si/Ca para el análisis de la variabilidad del C-S-H, mientras que los gráficos S/Ca vs. Al/Ca muestran la presencia y tipo de las fases de etringita (AFt) y monosulfos (AFm).

Elements atomic relations found by dots analysis were plotted as S/Ca vs. Al/Ca for variability analysis on C-S-H, while S/Ca vs. Al/Ca graphs show the presence and type of ettringite phases (AFt) and monosulfos (AFm).

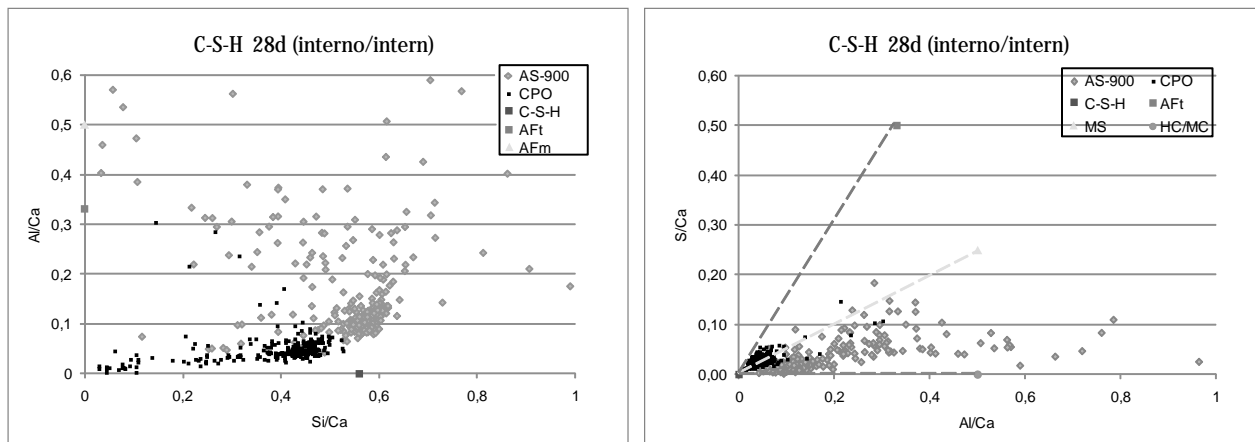


Figura 8. Análisis de EDX en C-S-H interno a los 28 días en microhormigones de AS-900 y CPO
 Figure 8. EDX Analysis on internal C-S-H at 28 days for AS-900 and OPC micro-concretes

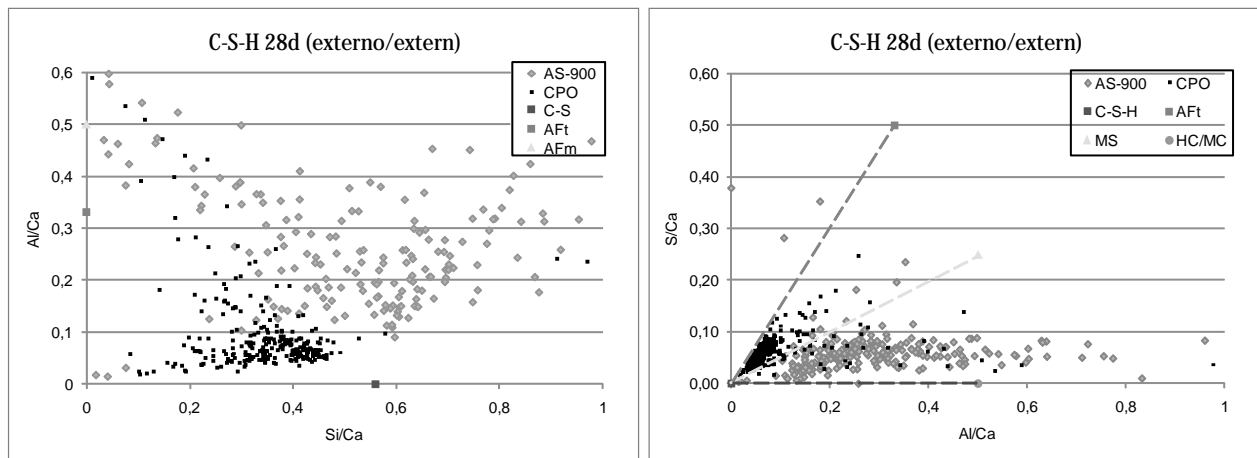


Figura 9. Análisis de EDX en C-S-H externo a los 28 días en microhormigones de AS-900 y CPO
 Figure 9. EDX Analysis on external C-S-H at 28 days for AS-900 and OPC micro-concretes

En el gráfico de la izquierda de las Figuras 8 y 9 puede verse como existe una mayor variabilidad en las composiciones para el C-S-H externo que para el interno, debido a la coexistencia de diversas fases hidratadas y anhidras. Cuando la esfera de interacción de los electrones dentro de la muestra abarca más de una fase, la técnica de EDX ofrece un promedio de las composiciones; de ahí que en el C-S-H externo se encuentre una distribución más dispersa de los puntos.

Por otro lado, puntos ubicados a altas relaciones de Si/Ca y Al/Ca, para el C-S-H externo (Figura 9 izquierda), indican la presencia de partículas de arcilla intermezcladas con el C-S-H. Además, puede verse, tanto para el C-S-H interno como externo, que la adición de arcilla calcinada favorece la formación de fases de monosulfo (AFm), principalmente del tipo hemicarbo y monocarbo (HC/MC), tal y como ha sido referenciado en trabajos precedentes (Fernandez, 2009), y es consistente con el aporte adicional de aluminio realizado por la arcilla calcinada, que reacciona con el carbonato de calcio que se encuentra en el cemento como extensor. En resumen, la adición de arcilla calcinada como sustitución del cemento Portland provoca un desarrollo en el proceso de hidratación y en la formación de productos más estables a partir de dicha reacción.

4. Conclusiones

Luego del análisis de los resultados obtenidos, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Graph on the left, Figures 8 and 9, shows there is higher composition variability for external C-S-H than internal C-S-H, due to the co-existence of diverse hydrate and non-hydrate phases. When electrons interaction sphere inside a sample involves more than one phase, EDX technique delivers a composition average, consequently external C-S-H has a disperser dots distribution.

On the other hand, dots for high Si/Ca y Al/Ca reactions on external C-S-H (Figure 9, left), indicate the presence of clay particles mixed with C-S-H. Besides, it is observed that addition of calcined clay favors the formation of monosulfo (AFm) phases for internal and external C-S-H mainly hemicarbo and monocarbo type (HC/MC), in accordance to previous reference studies (Fernandez 2009). Above agrees with additional aluminum contribution developed by calcined clay reacting to calcium carbonate used as extensor in cement. Summarizing, addition of calcined clay as replacement of Portland cement favors a development of hydration process and the formation of stable products by means of such reaction.

4. Conclusions

The following conclusions were achieved from the analysis of obtained results:

- En el ensayo de resistencia a la compresión, los mejores resultados a 28 días se encontraron para los microhormigones fabricados con la arcilla sedimentada y calcinada (AS-900). A esta edad, el incremento de la resistencia a la compresión de esta adición, producto de la reacción puzolánica, fue de aproximadamente 40% respecto al sistema con filler, el cual se comporta como un material relativamente inerte y posee igual cantidad de cemento.
- El uso en microhormigones de adiciones minerales activas reduce la porosidad capilar del material, destacándose el suelo arcilloso calcinado con una disminución de más del 20% respecto a la referencia de cemento puro a los 28 días. Al parecer, la alta finura de esta puzolana influye en la estructura interna de poros capilares, lo cual provoca una mayor impermeabilidad respecto al resto de los microhormigones fabricados.
- Los microhormigones obtenidos, al usar arcillas calcinadas en sustitución del cemento Pórtland ordinario, muestran una reducción de su sorptividad a los 28 días respecto a la referencia de Pórtland puro. Los mejores resultados se obtuvieron para el suelo arcilloso calcinado (T-120), debido a la alta finura alcanzada por esta adición después del proceso de molienda, unido al aporte de la reacción puzolánica desarrollada.
- La adición de arcilla calcinada como sustitución del cemento Pórtland favorece el proceso de hidratación del cemento, lo que provoca la formación de fases hidratadas más estables del tipo hemicarbo y monocarbo.
- Los resultados obtenidos en este estudio, a partir de los ensayos macroestructurales de absorción de agua por capilaridad y a escala micro de análisis de energía dispersiva por rayos-X (EDX), demuestran las potencialidades de los suelos arcillosos, incluso de bajo grado de pureza, en conferir un mejoramiento de la durabilidad en hormigones producidos con estos materiales cementicios suplementarios.
- Compressive strength analysis delivered best results at 28 days for micro-concrete elaborated from sedimentary and calcined clay (AS-900). At this age compressive strength increase in this admixture, due to pozzolanic reaction, was approximately 40% in relation to filler system, which behaves as a relatively inert material and contains the same amount of cement.
- The employment of active mineral admixtures on micro-concrete reduces material capillary porosity, calcined clay soil standing out with a decrease of more than 20% in relation to the pure cement reference at 28 days. Apparently, high fineness of such pozzolan affects pore internal structure enabling higher impermeability in relation to other elaborated micro-concretes.
- Micro-concretes obtained from the use of calcined clays as replacement of ordinary Portland cement, show a sorptivity decrease at 28 days in relation to pure Portland cement reference sample. Best results were obtained by calcined clay soil (T-120) due to high fineness achieved by this admixture after grinding process and due to the contribution of developed pozzolanic reaction.
- The addition of calcined clay as replacement of Portland cement favors cement hydration process, which enables the formation of stable hydration phases, such as hemicarbo and monocarbo.
- The results obtained from this study, by means of capillarity water absorption micro-structural tests conducted at micro-scale energy dispersive x-ray (EDX) analysis, demonstrate potential of clay soils to grant durability for concretes elaborated from such supplementary cementitious materials, even with low purity levels.

5. Referencias / References

- Agarwal S. K. (2006), Pozzolanic activity of various siliceous materials, *Cement and Concrete Research*, 36, 1735–1739.
- Al-Akhras N. M. (2006), Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, *Cement and Concrete Research*, 36, 1727–1734.
- Bai J., et al. (2003), Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC–PFA–MK binder compositions exposed to synthetic seawater, *Cement and Concrete Research*, 33, 353–362.
- Castillo Lara R., et al. (2010), Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas, *Revista Ingeniería de Construcción*, 25(3), 329–352.
- Fernandez R. (2009), *Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries*. Ph. D., École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Gonçalves J. P., et al. (2009), Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick, *Construction and Building Materials*, 23, 1971–1979.
- Justice J. M. (2005), *Evaluation of metakaolins for use as Supplementary Cementitious Materials*. Master of Science in Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology.
- Lawrence P., et al. (2005), Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength, *Cement and Concrete Research*, 35, 1092–1105.
- Mehta P. and Monteiro P. (2001), Chapter 8: Admixtures. *Concrete Microstructure, Properties and Materials*.
- Muhammed Basheer P. A. (2001), Permeation Analysis. In: Ramachandran, V. S. and Beaudoin, J. J. (eds.) *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Principles, Techniques, and Applications*. 685-692. Ottawa, Ontario, Canada: Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A.
- Papadakis V. G. and Tsimas S. (2002), Supplementary cementing materials in concrete. Part I: efficiency and design, *Cement and Concrete Research*, 32, 1525–1532.
- Sabir B. B., et al. (2001), Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and Concrete Composites*, 23, 441-454.
- Talero R. (2005), Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences, *Cement and Concrete Research*, 35, 1269– 1284.