

EFFECTOS DE LA ADICIÓN DE METACAOLÍN EN EL CEMENTO PÓRTLAND

EFFECTS OF THE ADDITION OF METAKAOLIN IN PORTLAND CEMENT

JUAN CAMILO RESTREPO GUTIÉRREZ.

*Universidad Nacional de Colombia- Medellín, Grupo del Cemento y Materiales de Construcción
jcrestre@unalmed.edu.co*

OSCAR JAIME RESTREPO BAENA

*Universidad Nacional de Colombia- Medellín, Grupo del Cemento y Materiales de Construcción
ojrestre@unalmed.edu.co*

JORGE IVÁN TOBÓN

*Universidad Nacional de Colombia- Medellín, Grupo del Cemento y Materiales de Construcción
jitobon@unal.edu.co*

Recibido para revisar 19 de Enero de 2006, aceptado 5 de Mayo de 2006, versión final 13 de Mayo de 2006

RESUMEN: Se presenta una amplia revisión de los efectos de la adición de metacaolín (MK) en la fabricación y utilización del cemento Pórtland, considerando el MK como un producto que tiene efectos puzolánicos. Para ello se define previamente el concepto de puzolanas y se explica su acción en la química, mineralogía y estructura del cemento.

El metacaolín es un material cementante suplementario, dado que es un aluminosilicato activado térmicamente, que se produce al calcinar el caolín a temperaturas alrededor de 500°C y 600°C; a esta temperatura se produce una transformación de su estructura cristalina. Fundamentalmente su aplicabilidad se ha centrado en el aprovechamiento de su composición química y reactividad para usarlo como una puzolana artificial en la producción de morteros y hormigones, ya que se reconoce su importante contribución en las resistencias mecánicas, reducción de la permeabilidad y durabilidad. Su actividad puzolánica, especialmente a edades tempranas, comparable o superior al humo de sílice y a las cenizas volantes. Además, tiene como gran ventaja su color blanco que le permite aplicaciones especiales e incluso ser utilizado en la producción de cemento blanco adicionado.

En general el MK reacciona con el hidróxido de calcio libre $[Ca(OH)_2]$ del proceso de hidratación del cemento para formar C_2S secundario, el cual posteriormente forma el gel de silicato de calcio hidratado o gel de tobermorita, y el silicoaluminato bicálcico hidratado (gehlenita), que contribuyen con el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las mezclas.

PALABRAS CLAVE: Cemento Pórtland, Puzolanas, Metacaolín, Cementos adicionados

ABSTRACT: This work presents a review of different studies about metakaolin (MK) addition in Portland cement. All these studies consider metakaolin as a pozzolan effect. Here the effects of pozzolan in cement are studied.

Metakaolin is an aluminosilicate material obtained by calcination of kaolin clay at 500-600°C transforming its structure composition. Metakaolin has been used to obtain better results of mixes and mortars using it like natural pozzolan. Metakaolin reacts with free calcium hydroxide $[Ca(OH)_2]$ from the hydration process of cement to obtain secondary C_2S , it reacts with calcium silicate hydrated called Tobermorite gel improving mechanical properties of mixes.

KEY WORDS: Portland Cement, Pozzolans, Metakaolin, Activated cements

1. INTRODUCCIÓN

Las puzolanas son materiales inorgánicos, naturales o artificiales, silíceos o sílico-aluminosos con pequeñas cantidades de calcio, magnesio, hierro, potasio y sodio, que por sí solos poseen poco o ningún valor cementante. Están conformadas por partículas finamente divididas, amorfas o de muy pobre cristalinidad, que al entrar en contacto con un medio húmedo y a una temperatura ambiente, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio libre del proceso de hidratación del cemento, formando silicatos dicálcicos hidratados (tobermorita) y aluminatos dicálcicos hidratados (gehlenita), encargados de la mayor parte de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las pastas, morteros y los hormigones. Los cementos Pórtland puzolánicos, son cementos adicionados, que se usan en la construcción de obras en donde los cementos tradicionales no logran cumplir con las funciones necesarias para su uso, debido a aspectos que puedan afectar la durabilidad y la estabilidad del elemento, o de acuerdo a requerimientos propios exigidos al material, tales como poder disminuir el calor de hidratación, la porosidad o la plasticidad de las mezclas. La norma NTC 30 (2) establece la forma como se pueden obtener este tipo de cementos e indica los porcentajes para su adición, que deben estar entre el 15% y el 50%.

2. UTILIZACIÓN DE PUZOLANAS EN CEMENTOS.

La utilización de las puzolanas en el cemento Pórtland, en términos generales, presenta un efecto en la disminución del calor de hidratación debido a que tiene un menor porcentaje de los compuestos responsables de la elevación de la temperatura durante el fraguado del cemento, lo que implica una menor formación de capilares y por ende una mayor densidad y compacidad, a su vez necesita una menor utilización de agua para el curado de los elementos realizados con este tipo de mezclas (1, 6, 7, 15, 21 y 27). Además, estas adiciones activas mejoran el desarrollo de resistencias y la durabilidad de los morteros y hormigones.

Las puzolanas pueden clasificarse según su origen en puzolanas naturales y puzolanas artificiales. Entre las primeras se encuentran las Cenizas volcánicas, tobas volcánicas, zeolitas, tierras de diatomeas (diatomitas). Entre las segundas se destacan las cenizas volantes, arcillas activadas térmicamente, microsílíce (humo de sílice), cenizas de cáscara de arroz y escoria de Alto Horno o de fundición (1, 26 y 27).

Las Puzolanas Artificiales son generalmente sub-productos industriales y materiales tratados térmicamente, tales como el caolín; el cual no presenta ningún tipo de actividad puzolánica hasta el momento en que se destruye o se transforma su estructura cristalina mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 500 y 600°C (23), cuando se produce la calcinación del material.

A continuación se presenta un cuadro comparativo (Tabla 1) y la Figura 1, que hacen referencia a los intervalos, de la composición química, de los materiales puzolánicos, como metacaolines, polvo de perlita, cenizas volantes y humo de sílice, así mismo se destacan algunos cementos.

De lo anterior, se puede establecer la composición química de los materiales reconocidos y manejados como puzolánicos, tales como el Metacaolín. En todos los casos los porcentajes totales de SiO_2 y Al_2O_3 varían entre el 90 y 97%, el humo de sílice está en 96%; para el caso de las cenizas volantes el porcentaje se hace un poco menor, pero no de manera considerable, alrededor de 82%; para el polvo de perlita 87% y para las escorias de alto horno alrededor del 49%.

Entre las propiedades que se le pueden atribuir a los cementos con adiciones, se encuentra la referente a su cualidad puzolánica, que consiste en una serie de reacciones ocurridas durante la etapa de fraguado y endurecimiento. Además, contribuyen al aumento de las resistencias mecánicas y de la durabilidad, más allá de las que se alcanzarían sin la adición de puzolanas.

Tabla 1. Composición química de algunos materiales puzolánicos, cemento blanco, cemento gris. Elaboración de los autores.

Table 1. Chemical composition puzzolan materials, white cement, grey cement. Elaborated by authors.

MATERIAL	INTERVALO SiO ₂ %	INTERVALO Al ₂ O ₃ %	INTERVALO Fe ₂ O ₃ %	INTERVALO CaO %
Metacaolín	49.55 - 73.53	23.11 - 45.29	0.57 - 4.32	0.00 - 2.71
Humo de Sílice	96.00	0.30	0.20	0.03
Polvo de Perlita	76.89	10.51	2.48	0.12
Escorias de Alto Horno	32.71	15.75	1.38	42.11
Cenizas volantes	49.80 - 53.36	26.40 - 26.99	4.94 - 9.30	0.00 - 1.40
Cemento Blanco	15.60 - 22.90	4.14 - 4.89	0.21 - 0.29	67.40 - 74.10
Cemento gris	19.50 - 28.00	1.52 - 9.47	1.75 - 4.11	51.20 - 65.60

Los hormigones presentan una excelente resistencia al ataque químico frente a aguas ácidas pero la resistencia a la compresión temprana suele presentarse ligeramente inferior con respecto al cemento Pórtland puro. Después de 90 días esta diferencia se anula o se minimiza, debido a que los silicatos activados de la puzolana reaccionan con el hidróxido de calcio libre que resulta como subproducto de las reacciones químicas en la hidratación del cemento, especialmente de la cal libre, la alita y la belita (1, 21 y 27).

Otra propiedad es la de ser resistente a los sulfatos, la cual es una consecuencia de la reacción de la puzolana con los aluminatos del clínker, al posibilitar la solubilidad de éstos últimos. Adicionalmente, estos productos contribuyen a una mayor impermeabilidad del hormigón (23) y presentan un comportamiento

más estable a la reacción con los álcalis del cemento, convirtiéndolo en un inhibidor de la reacción álcali-agregado, tal como lo plantea Torrence Romlochan, Michael Thomas y Karen A. Gruber (11).

En el comportamiento del hormigón en estado fresco, elaborado con cementos adicionados, se puede destacar que las características de las partículas puzolánicas, le otorgan una mayor trabajabilidad y una mayor cohesión de la matriz, que evita la segregación de los agregados durante su manipulación y colocación (24). Sin embargo, la trabajabilidad de la mezcla se puede ver afectada por la reacción del material puzolánico con el agua y con la cal libre, lo cual implica que se de la necesidad de agregar algún tipo de aditivo tal como plastificantes o superplastificantes que mejoren la manejabilidad de las mezclas.



Figura 1. Diagrama de fase CaO – SiO₂ – Al₂O₃. Localización de materiales puzolánicos. Elaboración de los autores.

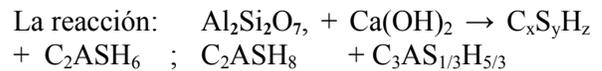
Figure 1. Phase diagram for CaO – SiO₂ – Al₂O₃. Puzzolan materials. Elaborated by authors

3. EFECTO PUZOLÁNICO DEL METACAOLÍN (MK)

El Metacaolín se ha estado investigando como material puzolánico en las últimas décadas, por científicos de todo el mundo, debido a su composición química, Al₂Si₂O₇, y a su estructura cristalina amorfa (3). El MK es un material cementante suplementario, dado que es un aluminosilicato activado térmicamente, que se produce al calcinar el caolín a temperaturas alrededor de 500°C y 600°C; con esta temperatura se hace una transformación de su estructura cristalina al romper los enlaces de Van der Waals (OH⁻) que unen los tetraedros de sílice, SiO₂, y los octaedros de alúmina, Al₂O₃, es decir, al perder el agua combinada por la acción térmica se destruye la estructura cristalina del caolín. Otros autores (5, 29) han determinado temperaturas diferentes para la producción del MK ampliando el rango entre 700°C y 900°C, mostrando que no sólo es importante la temperatura sino el tiempo de estadía, condiciones del horno, tamaño de partícula y pureza del caolín. Una observación importante hecha por autores como Bain (28) es que a temperaturas mayores de 950°C decae la actividad puzolánica del MK.

El MK, tal como lo establecen Sha y Pereira (3, 29), reacciona con el hidróxido de calcio libre [Ca(OH)₂] del proceso de hidratación del

cemento para formar C₂S secundario, el cual posteriormente forma el gel de silicato de calcio hidratado o gel de tobermorita, el silicoaluminato bicálcico hidratado (gehlenita) y en algunas ocasiones hidrogranates (hydrogarnet), que contribuyen con el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las mezclas.



Tobermorita + gehlenita
tobermorita + hidrogranate

La variación en los productos de la reacción se le atribuye principalmente a la variación en la relación sílice/alúmina del MK

Las diferentes investigaciones realizadas con MK permiten establecer un panorama sobre el desarrollo de estos estudios, que dan cuenta del interés de los investigadores en este material. Fundamentalmente su aplicabilidad se ha centrado en el aprovechamiento de su composición química y reactividad para usarlo como una puzolana artificial en la producción de morteros y hormigones, ya que se reconoce su importante contribución en las resistencias mecánicas, reducción de la permeabilidad y aumento de la durabilidad (33 y 34). Su actividad puzolánica, especialmente a edades tempranas, comparable o superior al humo de

sílice y a las cenizas volantes, que son dos de las puzolanas más usadas en el mundo entero (4 y 25). Además, tiene como gran ventaja su color blanco que permite su utilización en aplicaciones especiales e incluso en la producción de cemento blanco adicionado (22). En esta última aplicación un contaminante muy importante a ser evaluado es la anatasa, que debe estar por debajo del 1%, porque ésta se convierte en brokita a una temperatura entre 845°C y 1023°C, dándole un color rosado al MK (31).

La actividad puzolánica del metacaolín se evidencia cuando se obtiene un material con una serie de ventajas sobre los cementos Pórtland sin adiciones, tales como:

- Incremento de las propiedades mecánicas especialmente a edades tempranas
- Incremento de la resistencia al ataque de sulfatos
- Incremento de la resistencia a la reacción álcali-sílice (ASR)
- Incremento del refinamiento de poros
- Decrecimiento de la permeabilidad
- Decrecimiento de la corrosión del refuerzo
- Disminución en la evolución del calor de hidratación

Algunas investigaciones, tales como la de Ambroise, Maximilien y Pera (5), muestran que el uso de este tipo de materiales puede generar una disminución en la exudación del concreto, generando algunas de las consecuencias referenciadas anteriormente; sin embargo, cuando se hacen reemplazos alrededor del 30% de la masa del cemento, el metacaolín puede actuar como un acelerante del fraguado.

3.1 Propiedades mecánicas

En cuanto al estudio de su incidencia en las propiedades mecánicas, fundamentalmente enfocadas a evaluar su resistencia a la compresión, a la penetrabilidad y a la permeabilidad, se han desarrollado una serie de investigaciones, tales como la de Sha y Pereira (3), Khatib, Sabir y Wild (6), Curcio, De Angelis y Pagliolico (7), Ding Zhu y Zhonjin Li (4) y Poon et al (25), que evalúan el uso y

comportamiento de estos materiales al adicionarlos a los cementos.

Sha y Pereira (3) encuentran que la adición de MK a los cementos para la producción de morteros u hormigones, producen cambios de fase y transformaciones microestructurales que inciden en las propiedades físicas y químicas del material. Los iones OH^- que se producen en la hidratación del cemento, se depositan en los poros del hormigón y al entrar en contacto con la sílice amorfa de las puzolanas, como es el caso del MK, se forma un gel extra de silicato de calcio hidratado y se reduce el hidróxido de calcio, otorgándole ventajas importantes a las mezclas, tales como el aumento de sus resistencias mecánicas y la disminución de la porosidad, por lo que han llamado un efecto de microrelleno. Las transformaciones más importantes observadas en esta investigación, son los cambios en los contenidos de CH ó Ca(OH)_2 después que se ha dado la reacción puzolánica, con la adición de diferentes porcentajes de reemplazo de MK por cemento.

Por su parte, Khatib, Sabir y Wild (6), analizan el potencial de uso del MK como reemplazo del cemento y las medidas del desarrollo de las resistencias del concreto con diferentes tiempos de curado. El MK posee un importante potencial puzolánico dada su composición química y su tamaño de partícula el cual oscila entre 0.5 μm y 20 μm ; otro indicador de su finura se puede establecer a partir de la definición de su área superficial, que oscila desde 310 m^2/kg a 1500 m^2/kg , para el cemento oscila entre 320 m^2/kg a 476 m^2/kg y para escorias de alto horno aproximadamente de 630 m^2/kg pudiendo ser entonces mucho más alto el del MK.

Los resultados de la investigación establecen que al realizar reemplazos de MK por cemento con porcentajes del 10%, se logran los máximos valores de resistencias a compresión. Valores superiores al 10% no muestran aumentos significativos. Las máximas resistencias relativas se dieron a los 14 días, lo que les permitió establecer que la actividad puzolánica del MK alcanza su punto máximo de reacción en este período de tiempo.

Por otro lado, los análisis realizados por estos autores (6) indican que no se logra realizar una remoción completa del hidróxido de calcio, lo cual, probablemente, se debe a que las partículas del MK no se dispersan completamente en las mezclas, por lo que se plantea la posibilidad de usar aditivos dispersantes. Adicionalmente se indica, que al realizar reemplazos de cemento por metacaolín, con porcentajes entre el 30% y 40%, se logra remover completamente el hidróxido de calcio, sin embargo, la resistencia a la compresión en estas mezclas con reemplazos por encima del 20% se disminuyen drásticamente.

En la investigación de Curcio, De Angelis y Pagliolico (7), se establece una caracterización de morteros superplastificados que contienen metacaolín como reemplazo del cemento, en un porcentaje del 15% y con una relación A/C = 0.33, y se evalúa el comportamiento de las resistencias mecánicas y la porosidad de estas. En esta se logra determinar claramente, que el metacaolín acelera la hidratación del cemento, lo que muestra un rápido decrecimiento del agua libre de la mezcla y una drástica reducción de la portlandita, lo cual se debe a su alta actividad puzolánica. En otros trabajos (33 y 34) se ha demostrado que los concretos adicionados con MK tienen mejor trabajabilidad, requiriendo entre un 25% y 35% menos superplastificantes que los adicionados con humo de sílice.

Estas adiciones permiten la formación del gel de tobermorita, el cual tiene una estructura muy fina que determina el refinamiento de los poros de las muestras y como consecuencia de esto, genera una reducción de la permeabilidad y una mejor compacidad; lo anterior conlleva a mirar de manera cuidadosa y a tener presente la finura de los diferentes Metacaolines que se utilicen para hacer las adiciones, ya que las diferencias en los tamaños de partícula inciden de manera considerable en la reactividad del material.

Por su parte, la investigación realizada por Ding Zhu y Zhonjin Li (4), también hace referencia al estudio de las propiedades físicas y mecánicas del cemento Pórtland al adicionar metacaolín y escorias ultrafinas. Esta adición, mejora las resistencias mecánicas de los concretos, acorta el

tiempo de fraguado inicial, disminuye los fenómenos de retracción, ayuda a controlar la reacción álcali agregado que reduce el riesgo de corrosión del refuerzo, ayuda a controlar la hidratación del cemento y mejora la durabilidad del concreto.

Poon et al (25) evalúan la resistencia a la compresión, la porosidad y distribución del tamaño de poros, además, el grado de actividad puzolánica y asimilación del hidróxido de calcio (CH) entre cementos de alto desempeño adicionados con metacaolín (MK), humo de sílice (SF) y cenizas volantes (FA). Ellos encontraron que para edades tempranas las tasas de reacciones puzolánicas y el consumo de CH fueron mucho más altos con el MK que con las otras adiciones.

3.2 Durabilidad

En cuanto al estudio del comportamiento del metacaolín y su reacción al ataque por sulfatos y a la reacción álcali-sílice, se han desarrollado diversas investigaciones:

Marzouch y Langdon (8), establecen que al utilizar los materiales puzolánicos (humo de sílice, cenizas volantes, metacaolín, etc.) se produce una disminución significativa de la permeabilidad del concreto, la cual reduce la movilidad de los agentes agresivos a través de la matriz. La reducción de la permeabilidad se debe a la segunda formación de silicato de calcio hidratado, producto de la reacción puzolánica de la adición con el CH libre de la reacción de hidratación, el cual amarra químicamente los álcalis del cemento evitando su reacción.

Talero, Bollati y Hernández (9), buscan analizar el comportamiento de cementos adicionados, llamados cementos ternarios, al establecer diferentes relaciones entre el cemento Pórtland y el Metacaolín, en proporciones 80/20, 70/30 y 60/40, al ataque del yeso, mediante parámetros como el incremento de la longitud de las probetas, la resistencia mecánica a compresión y la resistencia mecánica a flexotracción. El yeso es un sulfato de calcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que reacciona con el silicato tricálcico (C_3S) del cemento, para formar Etringita y/o Monosulfato.

Los resultados muestran un aumento de todos los parámetros de evaluación establecidos anteriormente; sin embargo, al adicionar porcentajes mayores al 15.05% de yeso (con 7% de SO_3), se puede tener un comportamiento muy agresivo que los puede llevar a su auto destrucción a los 1.5 años, debido a la acción sinérgica expansiva que se origina en distintos momentos entre la Etringita de rápida formación o de origen de alúmina reactiva Al_2O_3 (r) de la puzolana y la Etringita lenta de origen C_3A del cemento Pórtland, en los cementos con altos contenidos de aluminato tricálcico. Los cementos Pórtland tipo I tienen adiciones de yeso del orden del 3%.

Esta investigación concluye que el metacaolín es una puzolana aluminica, que facilita el ataque por sulfatos a los cementos, acortando su durabilidad aún cuando estos cementos sean de elevada resistencia a este medio agresivo; pero por otro lado, la dosificación adecuada del yeso de 15.05% como porcentaje óptimo de SO_3 , eleva las resistencias mecánicas a compresión si se curan con agua durante el tiempo necesario, a su vez estos cementos no presentan retracciones cuando el porcentaje de SO_3 es menor al 7% ya que actúa como retardador de fraguado del C3S del cemento permitiendo una mayor hidratación. En contravía, otros autores como Courrard et al (30) encontraron que la adición de MK reduce la degradación por sulfatos en los morteros y que el óptimo reemplazo está entre el 10 y 15% en peso.

El trabajo de Walters y Jones (10), se centra en evaluar la efectividad del metacaolín en la prevención de la reacción álcali-sílice, a partir de establecer que en los resultados de algunas mezclas que contienen MK, con adiciones hasta el 25%, no se presentan reducción en sus resistencias a la compresión a los 28 días. Las pruebas de ASR (reacción álcalis – sílice) se realizaron bajo normas británicas con agregados altamente reactivos para la fabricación de concretos sin adiciones, las cuales presentan expansiones de 0.45% a 12 meses; las muestras hechas con reemplazos hasta del 25% del cemento, no muestran ningún tipo de expansión o deterioro de la superficie durante 18 meses de evaluación.

En esta investigación se establece que la reacción del material puzolánico con la cal libre puede formar gel de silicato de calcio hidratado y Gelenita hidratada (12), o en algunos casos puede formarse aluminato de calcio hidratado.

El contenido de hidróxido de calcio en las mezclas que contienen MK se reduce, con reemplazos del orden del 20% se elimina completamente la cal libre, sin embargo, estudios más recientes como el realizado por Ramlochan, Thomas y Gruber (11), sugieren que para suprimir completamente la portlandita se debe adicionar porcentajes de MK entre 30% y 40%.

En el estudio previamente citado las muestras de Metacaolín que contenían 90% o más de caolín, es decir, menos del 10% de impurezas, muestran que no hay pérdidas de resistencias a los 28 días y la expansión debido a esta reacción puede ser prevenida, incluso para formulaciones con agregados muy reactivos, si se reemplaza entre un 10% ó 15% del cemento por MK. Sin embargo, el metacaolín debe estar muy bien mezclado con el cemento y posteriormente con los agregados y el agua, para prevenir la variación local en la relación cemento / metacaolín.

Ramlochan, Thomas y Gruber (11), plantean evaluar la eficacia a la alta reactividad del metacaolín en el control de la expansión debido a la reacción álcali-sílice, con mezclas de cementos con alto contenido de álcali que contienen entre 0% y 20% de reemplazo y agregados altamente reactivos. El porcentaje de expansión debe ser $< 0.04\%$ a dos años, y la prueba química se evalúa de acuerdo a las concentraciones de álcali en la solución de poros de la pasta de cemento.

La incorporación de porcentajes alrededor del 20%, muestra una importante reducción de concentraciones iónicas de OH^- , Na^+ y K^+ en la solución de los poros de los concretos, esta reducción del pH y la alcalinidad de la solución de los poros se correlaciona muy bien con la reducción en la expansión observada en las probetas de concreto.

En esta investigación se detecta que el silicato dicálcico hidratado que se forma a partir de la reacción del metacaolín con el hidróxido de calcio, tiene una baja proporción de Ca:Si, en un intervalo entre 0.8 y 1.5, los cuales permiten que se atrapen los iones alcalinos de la solución de poros presente en las superficies de los concretos y morteros. Esta reducción de la alcalinidad, asociada al pH, en la solución de poros y la disminución de la portlandita, son los efectos más benéficos del uso de las puzolanas en la reducción de la expansión debido a la reacción álcali-sílice.

Los resultados expresados en esta investigación establecen que la alcalinidad en la solución de poros para la muestra de control, que es una mezcla con los mismos materiales pero sin adición de metacaolín, se incrementa muy poco a través del tiempo, debido a que el agua de los poros se consume en el proceso de hidratación del cemento; sin embargo, debido al uso de agregados altamente alcalinos, la expansión en estas muestras sobrepasa los límites permitidos por las normas. Por otro lado, las muestras que tienen entre el 10% y el 20% de adición muestran un significativo decrecimiento de la alcalinidad en la solución de poros.

Pastas preparadas con 10% de MK tienen un incremento importante de los iones OH^- a los 7 días, lo cual sugiere que el álcali es inicialmente atrapado en el silicato dicálcico hidratado formado por la reacción puzolánica, y posteriormente soltados después de la hidratación secundaria (35). En estas pastas hay un marcado incremento de los contenidos de portlandita entre 14 y 28 días, produciendo un intercambio catiónico de los iones de Ca^{2+} con los iones de Na^+ y K^+ atrapados en el silicato de calcio hidratado, y liberando posteriormente estos álcalis a la solución de poros.

Los resultados de las pruebas de expansión tienen un comportamiento de decrecimiento a medida que se aumentan los niveles de MK, estableciendo como nivel ideal 15% de reemplazo. Por su parte las concentraciones de álcali en la solución de poros mostrada en estos ensayos, se reduce significativamente cuando se usan porcentajes de reemplazo del orden del

20%, ya que a largos períodos de tiempo las concentraciones de los iones OH^- se reducen para cualquier tipo de cemento, incluso los moderada y los altamente alcalinos.

3.3 Refinamiento de poros

Khatib, Sabir y Wild (6) analizaron el volumen y tamaño de poros en pastas de cemento pórtland adicionadas con MK (0.5, 10 y 15%) y encontraron que el tamaño de poros disminuyó con el incremento en el contenido de MK y en el tiempo de curado. Ellos afirman que esto ocurre gracias a un refinamiento de la estructura de los poros. Adicionalmente encontraron que el volumen de poros totales se incrementó.

3.4 Otros efectos

La alta actividad puzolánica del MK permite la obtención de hormigones más densos que conllevan al decrecimiento de la permeabilidad de la matriz y al aumento de la protección de la corrosión del refuerzo; donde a su vez el riesgo a la corrosión se ve disminuido por la disminución de las concentraciones de álcali en la solución de poros.

La evolución del calor de hidratación de las mezclas, se estudia en el trabajo de Ambrose, Maximilien y Pera (5), el cual reporta un aumento de la temperatura en 7°C al usar cementos con un 10% de adición. Zhang y Malhotra (13) trabajan sobre la actividad térmica de los aluminosilicatos como material puzolánico y reportan cambios de temperatura de 8°C , 6°C y 1°C en diferentes hormigones con reemplazos de 10%, 20% y 30% respectivamente, se muestra un comportamiento que tiene una gran incidencia sobre el sistema de poros y la densidad de la matriz de estos materiales, que debe ser analizada cuidadosamente debido a que afecta considerablemente la evaporación y la exudación del agua de la mezcla.

El trabajo de Bai y Wild (14) analiza y establece el cambio de temperatura y la evolución del calor de hidratación de cementos, morteros y hormigones al adicionar dos materiales con alto poder puzolánico, Metacaolín y cenizas volantes pulverizadas (PFA). Los resultados iniciales

muestran un aumento considerable de la temperatura del hormigón con la adición de Metacaolín y un decrecimiento, también importante, en la temperatura de las mezclas que contienen cenizas volantes como reemplazo del cemento.

Lo anterior ha dado pie a que algunos investigadores, tales como Rojas y Sánchez de Rojas (15), hagan estudios y evalúen cuidadosamente el comportamiento de algunas mezclas en torno a la correlación entre la actividad puzolánica y la evolución del calor. Se ha podido establecer que al realizar morteros usando humo de sílice con porcentajes de adición por encima del 15%, el total de calor liberado, entre 0 y 120 horas de curado, es mucho mayor que la temperatura liberada por las muestras de referencia sin adiciones.

Frías, Sánchez y Cabrera (16) hacen una investigación que compara la evolución del calor en mezclas de cemento Pórtland (CP) y la adición de tres materiales puzolánicos, cenizas volantes (PFA), humo de sílice (SF) y Metacaolín (MK). Los resultados muestran que hay un decrecimiento significativo de la T° con la adición de PFA, un importante incremento de la T° con la adición de MK (de 6°C a 7°C) y un pequeño incremento con SF (de 1.5°C a 3°C); lo que indica que el calor de hidratación depende del tipo de puzolana y de los niveles de sustitución. Lo cual está directamente relacionado a la tasa de reacción entre las puzolanas y el hidróxido de calcio

En las mezclas de CP y PFA la temperatura decrece, lo cual se atribuye a la dilución del CP por la PFA produciendo una insignificante actividad puzolánica en las primeras etapas de la hidratación. Al realizar mezclas ternarias de CP, MK y PFA, el efecto de aumento y/o disminución de la temperatura se compensa uno con otro, de acuerdo a lo establecido anteriormente en cuanto a las reacciones de las diferentes puzolanas, lo que significa que para el uso de cementos puzolánicos donde el aumento de la temperatura se convierte en un problema delicado, el uso de cementos ternarios puede ser una solución importante.

A su vez, otra investigación de Rojas y Sánchez de Rojas (17), identifica que también la temperatura de curado de la matriz permite la formación de diferentes fases cristalinas en el interior de esta, que le otorga características de comportamiento diferente, y que se debe a la cinética de reacción de la hidratación. Al realizar el análisis de la evolución de las fases cristalinas en las diferentes matrices, de Metacaolín / Hidróxido de calcio y de cemento mezclado con Metacaolín, se busca identificar la velocidad de reacción y la presencia o no de diferentes fases.

Las reacciones entre el MK y el Hidróxido de Calcio han sido analizadas por muchos investigadores, como todos los referenciados anteriormente, los cuales han mostrado el efecto positivo de los cementos mezclados, y fundamentalmente en la redefinición de la estructura de poros de la matriz, tales como M. Frías y Cabrera (18), quienes han reportado la formación de poros muy pequeños en estas matrices, de hasta 100 \AA , sin embargo, el efecto del MK como material puzolánico es relatado cerradamente en cuanto a la producción de fases hidratadas durante su reacción.

Se conoce que las fases producidas durante la reacción puzolánica, a temperatura ambiente, son C-S-H (Tobermorita), $\text{C}_2\text{A}_5\text{SH}_8$ (Estratlingita) y C_4AH_{13} ; sin embargo, Silva y Glasser (19), identifican significativos cambios en el patrón de desarrollo de las fases con temperaturas de curado entre 20°C y 55°C , en donde las fases C_2ASH_8 y C_4AH_{13} no son estables y pueden ser transformadas en estructuras Granate (C_3ASH_6) durante largos períodos de tiempo. La consecuencia de esta transformación produce una reducción del volumen hasta de 13.3%, generando un incremento de la porosidad y una pérdida de la compactación microestructural de la matriz. Es por esto que es absolutamente necesario al utilizar puzolanas, para obtener su máximo beneficio, controlar cuidadosamente la temperatura de curado.

REFERENCIAS

- [1]. TAYLOR, H. F. W. Enciclopedia de la química industrial. La Química de los Cementos. Traducción de F. Romero Rossi, Escuela de Ingenieros Industriales de Bilbao, Universidad de Deusto. Ediciones URMO, Bilbao, España. 1967.
- [2]. NORMA NTC 30 - Cemento Pórtland, Clasificación y Nomenclatura.
- [3]. SHA, W. y PEREIRA, G. B. Estudio por medio de DSC de la pasta de cemento Portland ordinario que contiene Metacaolín y un acercamiento teórico a la actividad del Metacaolín. Escuela de Ingeniería Civil, Universidad de Belfast, Belfast, U.K. Cement and Concrete Composites, 2001.
- [4]. ZHU, DING y LI, ZHONJIN. Mejoramiento de las propiedades del cemento portland con la incorporación de Metacaolín y Escorias. Departamento de Ingeniería Civil. Universidad de Hong Kong, China. Cement and Concrete Research. Octubre de 2002.
- [5]. AMBROISE, A, MAXIMILIEN, S. y PERA, J. Propiedades del Metacaolín mezclado con cemento. Cement Bas Master, 1994.
- [6]. KHATIB, J. M., SABIR B. B. y WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. Cement and Concrete Research. Vol 26, No 10. 1996. P1545 – 1553
- [7]. CURCIO, F., DE ANGELIS B. A. y PAGLIOLICO S. Metacaolín como una adición puzolánica para alto comportamiento en morteros. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Química, Politécnico de Torino, Italia. Cement and Concrete Research.
- [8]. MARZOUC, H. y LANGDON, S. El efecto de la reacción alcali – agregado en las propiedades mecánicas de concretos de alta y moderada resistencia. Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Universidad de New Foundland, Canadá. Cement and Concrete Research, 2002.
- [9]. TALERO, R., BOLLATI, M. R. y HERNÁNDEZ, F. Preparación de morteros y hormigones no tradicionales a base de cemento Pórtland, metacaolín y yeso (15.5%) Instituto Eduardo Torroja, Madrid, España. Octubre de 1999.
- [10]. WALTERS, G. V. y JONES, T. R. Efectos del metacaolín en la reacción alcali-silíce en los concretos hechos con agregados reactivos. Cement and Concrete Research. 1999.
- [11]. ROMLOCHAN, T., THOMAS M. y GRUBER K. A. El efecto del Metacaolín en la reacción alcali-silíce sobre concretos. Universidad de Toronto, Canadá. Cement and Concrete Research. Diciembre de 1999.
- [12]. KARFA TRAORÉ, TIBO SIMEÓN KABRÉ y PHILIPPE BLANCHART. Ghelenite and Anorthite crystallisation from Kaolinite and Calcite mix. Ceramics International, 2002.
- [13]. ZHANG M. H. y MALHOTRA V. M. Características de la actividad térmica de un aluminosilicato como material puzolánico. Cement and Concrete Research, 1995.
- [14]. BAI, J. y WILD, S. Investigación sobre el cambio de temperatura y la evolución del calor con la incorporación de PFA y MK. Universidad de Glamorgan, U.K. Cement and Concrete Composites, mayo de 2001.
- [15]. FRÍAS ROJAS, M. y SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. La actividad puzolánica de diferentes materiales, es una influencia en el calor de hidratación de morteros. Cement and Concrete Research, 1996.
- [16]. FRÍAS ROJAS, M. y SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. y CABRERA, G. J. El efecto que la reacción puzolánica del MK tiene sobre la evolución del calor en los morteros de MK-cemento. Cement and Concrete Research, 2000.
- [17]. FRÍAS ROJAS, M. y SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. El efecto de la alta temperatura de curado en la cinética de reacción en matrices de Metacaolín / Hidróxido de Calcio y matrices de cementos mezclados con Metacaolín. Instituto

Eduardo Torroja, Madrid, España. Octubre de 2002.

[18]. FRÍAS, M. y CABRERA, J. G. Pore size distribution and degree of hydration of MK-cement pastes. *Cement and Concrete Research*.

[19]. SILVA, P. S. y GLASSER, F. P. Phase relation in the system CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O relevant to metakaolin - calcium hydroxide hydration. *Cement and Concrete Research*, 1993.

[20]. KROONE, B. Las reacciones entre el cemento Portland hidratado y el Azul Ultramar. Division of Building Research, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australia, 1968.

[21]. MIELENZ, R. C., WITTE L. P. y GRANTZ, O. J. Symposium of the use of pozzolanic materials in mortars and concretes. San Francisco, 1949, p.p. 43 - 92.

[22]. CHANG JUN, CHENG XIN, LU LINGCHAO, LIU FUTIAN y ZHU JIANPING. The Influences of two admixtures on white Portland cement. Departamento de ciencias de los materiales e ingeniería, Jinan, China. *Cement and Concrete Research*, mayo de 2001.

[23]. GIBBONS, PAT. Pozzolans for lime mortars. Aticles from building conservation. The conservation and repair of Ecclesiastical buildings, 1997.

[24]. NORMA ASTM C-618 establece una clasificación de las puzolanas, dentro de la cual encontramos la Clase N: Puzolanas naturales crudas o calcinadas, tal como las diatomitas; tufos y cenizas volcánicas, calcinadas o sin calcinar; y materiales que requieren de calcinación para inducir propiedades satisfactorias.

[25]. POON, C.S. LAM, L. KOU, S.C. WONG, Y.-L. AND RON WONG. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1301–1306

[26]. YU L. H., OU, H. y LEE, L. L. Investigación sobre el efecto puzolánico del polvo de perlita. Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Nanchang, Jianxi, China. *Cement and Concrete Research*, Julio de 2002.

[27]. XINCHENG, P. Investigation on pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index. *Cement and Concrete Research*, 1995.

[28]. BAIN, J. A. Mineralogical assessment of raw materials for burnt clay puzzolans. Lime and alternative cement. 1974. P60 – 72

[29]. MURAT, M. Preliminary investigation of metakaolinite. *Cement and Concrete Research* 13. 1983. P 259 – 266

[30]. COURARD, L. et al. Durability of mortars modified with metakaolin. *Cement and Concrete Research* 33. 2003. P 1473 – 1479

[31]. AMBROISE, J.; MARTÍN-CALLE, S and PERÁ, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin. En: Fly ash, silica fume, slag and natural puzzolans in concrete. 1992. P 731 – 747

[32]. BREDY, P.; CHABANNET, M. and PÉRA, J. Microestructure and porosity of metakaolin blended cement. In: *Materials Research Society Symposium*, 1989. P 275 – 279

[33]. CALDARONE, M. A.; GRUBER, K. A. and BURG, R.G. High-reactivity metakaolin: a new generation minerals admixture. *Concrete International: design and construction*. 1994. P 37 - 40.

[34]. WILD, S.; KHATIB, J. M. and JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research* 26. 1996. P 1537 – 1544

[35]. COLEMAN, N. J. and PAGE C. L. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin. *Cement and Concrete Research* 27. 1997. P 147 – 154.