

Desempeño de morteros adicionados con metacaolín frente a la acción de sulfatos

The performance of mortar containing added metakaolin regarding sulfate action

Janneth Torres Agredo¹, Ruby Mejia de Gutiérrez² y Constanza Gutiérrez³

RESUMEN

El presente artículo reporta los resultados de la evaluación del desempeño de morteros adicionados con un metacaolín (MK) de origen colombiano, al ser sometidos a la acción de sulfatos. Se elaboraron morteros de cemento adicionados con MK en proporciones de 0, 10, 20, 35 y 50% con respecto a la cantidad de cemento. El cemento utilizado contenía 11% de aluminato tricálcico. Después del tiempo de curado inicial, los especímenes fueron colocados en una solución de sulfato de sodio al 5% por un periodo de 280 días. El ataque de los sulfatos fue evaluado midiendo la expansión de los morteros, la pérdida de resistencia y mediante observación visual. Adicionalmente se realizó un estudio en pastas de cemento con y sin adición de MK por medio de la técnica de difracción de rayos X, con el fin de determinar los productos formados debido al ataque de sulfatos. El estudio mostró que la resistencia del cemento con contenidos altos de AC3 es superior en presencia de MK y que este efecto es más notorio al incrementar la proporción de MK en el mortero. Con base en los resultados obtenidos en este estudio, se recomienda la incorporación de porcentajes superiores al 20% MK para obtener buena resistencia a sulfatos.

Palabras clave: caolín, metacaolín, sulfatos, durabilidad, puzolana.

ABSTRACT

This paper evaluates the performance of adding Colombian metakaolin (MK) to mortar when these are submitted to sulphate action. Four proportions of MK were used as cement replacement in this study: 10%, 20%, 35% and 50% by weight of cement; cement having 11% tricalcium aluminate was used. Mortar specimens were immersed in 5% sodium sulphate solution for a total period of 280 days after the specified initial moist curing period. The degree of sulphate attack was evaluated by measuring the mortar's cylindrical expansion, mortar cubes' compressive strength reduction and visual inspection of mortar specimens. An additional study using X-ray diffraction was conducted to determine the products formed in the cement pastes due to the sulphate attack. The results showed that MK mortar sulphate resistance increased when increasing MK replacement level. An MK proportion greater than 20% is recommended for obtaining better performance against sulphate attack.

Keywords: kaolin, metakaolin, sulphate, durability, pozzolan.

Recibido: septiembre 13 de 2007

Aceptado: febrero 28 de 2008

Introducción

Un concreto durable es aquel que puede mantener su forma original, calidad y buena prestación cuando se expone a determinados ambientes. En este sentido, la durabilidad del material se asocia a la vida en servicio de la estructura, la cual puede ser modificada por las interacciones del material con el medio que le rodea, ataque que puede ser severo, exigiendo, o bien su reparación, o su reemplazo en corto tiempo (Roy, 2001). Dentro de los principales factores que inducen a la reducción de la durabilidad se pueden mencionar los repetidos ciclos de hielo – deshielo (asociados úni-

camente a países que presentan estaciones), la reacción álcali-agregado, la abrasión mecánica, la corrosión del acero de refuerzo estructural y el ataque químico. Este último, tratado en la normativa ACI 201, ha sido clasificado en función del mecanismo y agente que gobierna el deterioro del material, e incluye, entre otros, la carbonatación, el ataque por cloruros y el ataque por sulfatos (ACI, 1982).

El ataque por sulfatos de carácter externo se debe a la interacción físico-química entre los minerales de la pasta de cemento hidratada y los iones sulfato del medio, los cuales se consideran los aniones más agresivos para el hormigón. Aquí se hacen necesarios tres factores: una alta permeabilidad del

¹ Doctora, en Ingeniería con énfasis en ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Colombia. Profesor asistente, Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C. Investigador, grupo Materiales Compuestos. jtorresa@unal.edu.co

² Ph.D. en Ciencia de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, España. Profesor titular, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Colombia. Directora, Grupo Materiales Compuestos. rudeguti@hotmail.com

³ Química. Especialista, en Materiales de Ingeniería. Técnico de laboratorio, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia. cgutierrez43@yahoo.com

mortero o concreto, un medio rico en sulfatos y la presencia de agua. El mecanismo de transporte puede ser de difusión o succión capilar, similar a los cloruros, dependiendo de si el concreto está o no en estado saturado (Bentz, 1999). Según sea la fuente de sulfatos o la condición del medio, puede darse la formación de ettringita, yeso o taumasita; se manifiesta este ataque en la forma de expansión, agrietamiento, pérdida de masa o desintegración completa del material (Mejía de Gutiérrez, 1999; Turker *et al.*, 1997; Collepardi, 2003).

Una de las formas de proporcionarle al concreto una mayor durabilidad, frente a estos modos de ataque, es disminuyendo su permeabilidad, y en especial su porosidad capilar, de tal manera que se reduce el ingreso de agua y de agentes agresivos, evitando así su deterioro. Con el uso de las puzolanas, escorias de alto horno, o adiciones en general, se puede reducir la permeabilidad de los materiales cementicios, y al mismo tiempo se mejoran otras propiedades.

Según la norma ASTM C618, una Puzolana es un material silíceo o silicoaluminoso que por sí mismo posee poco o ningún valor cementicio pero que finamente molido y en presencia de humedad reacciona químicamente con el hidróxido cálcico, Ca(OH)_2 , a temperatura ordinaria y forma compuestos de propiedades cementantes. Pertenecen a este grupo el metacaolín (MK), material que en los últimos años ha sido ampliamente estudiado debido a sus excelentes propiedades puzolánicas (Caldarone, *et al.*, 1994; Balogh, 1995; Kakali *et al.*, 2001; Razak y Wong, 2005; Shvarzman *et al.*, 2003; Frías y Cabrera, 2000; Malopesk y Pytel, 2000; Torres *et al.*, 2007; De Gutiérrez *et al.*, Batis *et al.*, 2005). Este aluminosilicato es obtenido a partir del tratamiento térmico a condiciones controladas de la arcilla caolinítica (filosilicato de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Mejía de Gutiérrez, 2004). Algunos investigadores (Courard *et al.*, 2003) han encontrado que la adición de MK en morteros de OPC reduce la negrificación por sulfatos y que el óptimo reemplazo está entre el 10 y 15% de MK con respecto a la cantidad de cemento. Sin embargo, otros autores (Khatib y Wild, 1998; Ramlochan y Thomas, 2000; Malopesk y Pytel, 2000) han demostrado que en general la resistencia a sulfatos se incrementa con un contenido de MK por encima del 25%. Estas diferencias se atribuyen al diferente tipo de cemento utilizado en los estudios, fundamentalmente su contenido en aluminato tricálcico.

Este artículo tiene como objetivo presentar los resultados obtenidos de la evaluación del desempeño en presencia de sulfato de sodio (5%) de morteros adicionados con porcentajes hasta del 50% de un MK producido a partir de un caolín de origen colombiano. La resistencia química al ataque por sulfatos de los morteros adicionados fue evaluada mediante la determinación de los porcentajes de expansión volumétrica y la pérdida de resistencia; complementariamente se determinaron los productos de la reacción deletérea.

Materiales

Para llevar a cabo el estudio, se seleccionó un Metacaolín elaborado a partir de un caolín procedente del departamento de Antioquia. Dicho caolín fue sometido a un tratamiento térmico por un periodo de dos horas a una temperatura de 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un horno eléctrico; estos parámetros fueron establecidos en estudios anteriores (Mejía de Gutiérrez *et al.*, 2004). En la Tabla 1 se presenta la composición química y mineralógica del caolín de partida; esta última se determinó aplicando un análisis semicuantitativo a través de la técnica de difracción de rayos X con polvo desorientado en un equipo X'Pert-MPD Philips. Las características físico-químicas del cemento utilizado se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición química y mineralógica del caolín de partida.

Componente, %	Caolín
SiO ₂	45,46
Al ₂ O ₃	38,87
Fe ₂ O ₃	1,30
CaO	-
MgO	-
Pérdidas por ignición	14,05
Caolinita	97
Mica	3
Cuarzo	-

El índice de actividad puzolánica del MK fue determinado por métodos mecánicos (ASTM C311) y evaluando la proporción de hidróxido de calcio combinada con el MK por técnicas de análisis térmico diferencial (DTG). En el primer caso se obtuvo un valor superior al 100% a edad de curado de 28 días, superando así el exigido en norma (75%); el orden de hidróxido de calcio fijado por la puzolana fue del 47,7%. Estos resultados confirman que el material obtenido a estas condiciones térmicas presenta elevada puzolanicidad (Torres *et al.*, 2007; De Gutiérrez *et al.*, Batis *et al.*, 2005; Mejía de Gutiérrez *et al.*, 2004).

Tabla 2. Características del cemento utilizado en el estudio.

Composición química, %		Propiedades Físicas	
SiO ₂	21,14	Resistencia mecánica, MPa	
Al ₂ O ₃	4,52	1 día	19,12
Fe ₂ O ₃	0,30	3 días	36,84
CaO	66,47	7 días	46,86
MgO	0,62	Finura Blaine, m ² /Kg	528
SO ₃	2,64	Tiempo fraguado:	
R.I.	0,23	-inicial, min.	159
Pérdida por Ignición	2,95	-final, min.	265
Composición Potencial:		Tamaño de partículas, %:	
C ₃ S: 63,8, C ₂ S: 12,6,		< 3 μm	29,41
C ₃ A: 11,0, C ₄ AF: 1,0		3 -30 μm	68,69
		> 30 μm	1,90

Procedimiento Experimental

Para evaluar el desempeño en sulfatos se elaboraron morteros de cemento y arena de Ottawa en una proporción cemento:arena de 1:2,75. El MK se adicionó en proporciones del 0, 10, 20, 35 y 50% como reemplazo de la cantidad de cemento; y se utilizó una relación agua/cementante (a/C) constante de 0,5, para lo cual fue necesaria la incorporación de un aditivo superplastificante, en proporciones entre el 1 y 4% para el mortero patrón y las mezclas de MK al 50%, respectivamente. Las probetas fueron curadas por un periodo de 14 días a temperatura ambiente, sumergidas bajo agua saturada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En este estudio la resistencia al ataque por sulfatos se determinó midiendo el cambio de diámetro de especímenes de mortero cilíndricos (diámetro 50,8 mm) inmersos en una solución del 5% Na_2SO_4 (33.800 ppm SO_4^{2-}) a 20 °C. El pH de la solución permaneció en 7,0 durante el tiempo del ensayo. Es importante anotar que la concentración de la solución utilizada, la cual corresponde a la recomendada en la norma ASTM C1012, equivale a una exposición de agresividad química tipo Q_c (>3.000 ppm), acorde al estándar europeo, y puede clasificarse como ambiente de tipo altamente severo (tres veces más agresiva) si se compara con lo especificado en el código ACI 318. Los especímenes fueron periódicamente evaluados, en orden a caracterizar su estado de deterioro.

Adicionalmente a las medidas de expansión, también se determinó la resistencia a la compresión. En este caso se prepararon cubos de 2 pulgadas de lado y se curaron, previamente a su exposición en el medio de sulfatos, durante un periodo de 28 días en agua saturada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Finalmente, con el fin de determinar los productos formados a partir del ataque de sulfatos, se prepararon dos tipos de pastas, una de cemento patrón y otra adicionada con MK al 20%. El estudio se llevó a cabo aplicando la técnica de difracción de rayos X.

Resultados y Discusión

Medida de la expansión en morteros

En la Figura 1 se presenta el aspecto de los especímenes de mortero luego de 50 días de estar sumergidos en la solución de sulfatos. Adicionalmente, en la Figura 2 se reporta el porcentaje (%) de expansión con respecto al tiempo de exposición. Inicialmente el efecto se desarrolló en la superficie de los especímenes a nivel de bordes y estos iniciaron un proceso de descascaramiento en la parte superior e inferior de la probeta; en algunos fue posible observar no solo el efecto expansivo sino también el modo de deterioro denominado *onion-peeling* (Al-amoudi, 2006). En general, tanto a nivel visual como de las medidas de expansión (Figura 2), se destaca el mejor desempeño de las mezclas de mortero MK-35% y MK-50%.

De aquí se observa que a medida que aumenta el porcentaje de MK en los morteros, su desempeño frente a la acción de

sulfatos se ve mejorado; estos resultados son coincidentes con los reportes de Nabil y Al-Akhras (2006). Cabe anotar que el cemento utilizado en las mezclas evaluadas presenta un contenido en aluminato tricálcico del orden del 11% (Tabla 2), lo cual a juicio de diferentes autores plantea diferencias en el desempeño del MK frente a los sulfatos (Khatib y Wild, 1998). Estudios realizados en concretos utilizando el mismo tipo de MK de la presente investigación, pero con cemento Portland cuyo contenido en aluminato tricálcico fue del orden del 8%, se obtuvo que mezclas adicionadas con el 10 y 20% de MK presentaron excelente desempeño en el medio de sulfatos a un año de exposición (Mejía de Gutiérrez et al., 2006), concordando con lo expresado por Courard et al. (2003) y demostrando así que este comportamiento es función del tipo de cemento utilizado en la mezcla, tal como ha sido expresado por otros investigadores (Malopesk y Pytel, 2000; Ramlochan y Thomas, 2000; Al-amoudi, 2002).

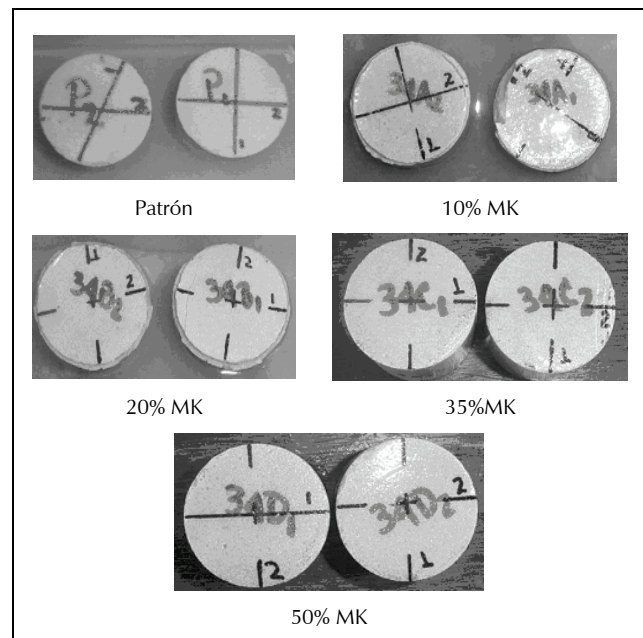


Figura 1. Morteros adicionados con MK expuestos a sulfatos (50 días).

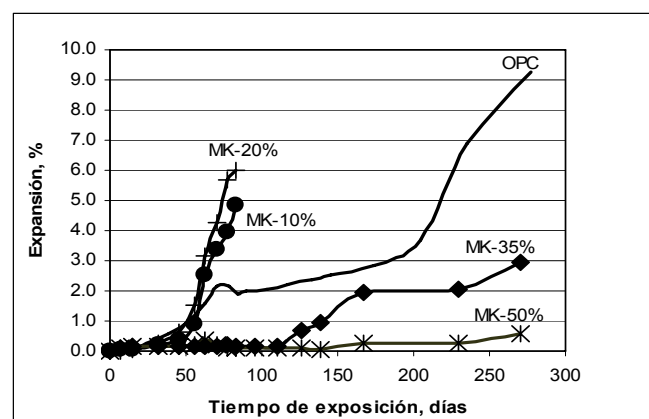


Figura 2. Expansión de los morteros en función del tiempo de exposición a la solución de sulfatos.

Efecto en la resistencia a la compresión

La Figura 3 presenta los resultados de resistencia mecánica a compresión de los diferentes morteros adicionados luego de su exposición al medio de sulfatos, los cuales concuerdan con lo indicado en los ensayos de expansión y la observación visual del grado de deterioro de las muestras. Se observa que la resistencia a la compresión para el mortero patrón es superior a las demás muestras hasta los 60 días de exposición aproximadamente; sin embargo, a edades mayores su resistencia decrece y finalmente sólo supera a la mezcla adicionada con el 10%. Las muestras menos afectadas fueron aquellas cuyo contenido en MK es más elevado (35 y 50%). Estos resultados son muy similares a los reportados a partir del ensayo de expansión.

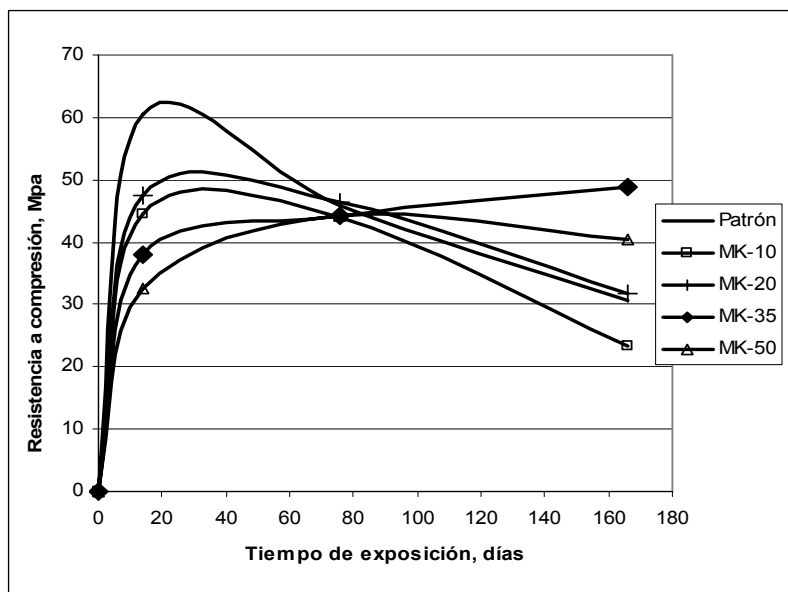


Figura 3. Resistencia a la compresión de los morteros en función del tiempo de exposición.

En la Figura 4 se muestra el aspecto de las probetas después de 330 días de exposición, allí se confirma el mejor desempeño de las muestras adicionadas con el 35 y 50% de MK. Se considera que el buen comportamiento de los morteros adicionados con MK en ambientes sulfatados se debe fundamentalmente a dos factores: el refinamiento en la estructura de los poros y la reducción en el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en los morteros debido a la reacción puzolánica (Al-amoudi, 2002 ; Taylor, 1990). Esto se pudo comprobar con los resultados de porosimetría de mercurio y por la determinación de la actividad puzolánica por medio del consumo de cal, resultados reportados en estudios anteriores (Torres *et al.*, 2007).

Estudio de los productos de reacción en pastas de cemento

Para evaluar los tipos de productos formados en la reacción de los cementos adicionados con el medio de sulfatos se prepararon dos tipos de pastas: una de cemento patrón (OPC 0% de adición) y la otra adicionada con MK al 20% con respecto a la cantidad de cemento. Las pastas fueron curadas

por 14 días a temperatura ambiente en agua saturada con cal. Una vez cumplido el tiempo de curado, se sumergieron en una solución de sulfato de sodio durante 180 días; seguidamente fueron pulverizadas para llevar a cabo el estudio por difracción de rayos X. El procedimiento se realizó en un difractómetro de polvo RX Rigaku R-INT 2200. En la Figura 5 se presentan los difractogramas correspondientes.

En el difractograma se puede apreciar la presencia de ettringita y yeso, donde la intensidad de los picos es muy similar entre la muestra patrón OPC y la que contiene MK; en este se puede apreciar la reducción en el pico correspondiente a la portlandita debido a la acción puzolánica del MK. Esto coincide con lo encontrado a partir de la resistencia a la compresión, donde después de 160 días de exposición el comportamiento de las mezclas fue muy similar.

Se ha reportado que el MK debe mejorar la resistencia a los sulfatos (Asbridge *et al.*, 1996) sin embargo, a diferencia de otras puzolanas, esta tiene un alto contenido de alúmina. Esto provoca que además de que se forme gel de CSH en la reacción puzolánica, también se incluyan productos como C_4AH_{13} , C_2ASH_8 y C_3AH_6 ; y si los iones sulfatos están presentes, rápidamente se formará la ettringita (Talero, 2005).

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que:

El MK producido a partir de materias primas colombianas es una puzolana de alta reactividad, que modifica la estructura porosa de los morteros adicionados y contribuye a mejorar la resistencia frente al ataque de sulfato de sodio. Al utilizar cemento de alto contenido en AC_3 se observó que un aumento en el contenido de MK (35 y 50%) mejora sustancialmente el comportamiento frente al ambiente sulfatado. Se demuestra así que aun en presencia de elevados contenidos de aluminato tricálcico, el MK actúa positivamente al incrementar la resistencia química del cemento adicionado.

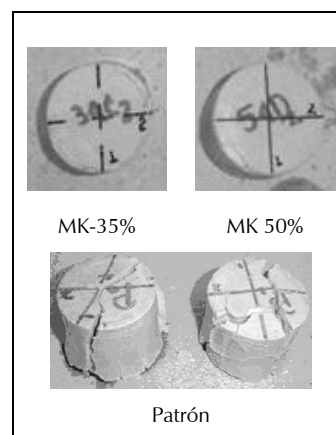


Figura 4. Aspecto de las probetas después de 330 días de exposición.

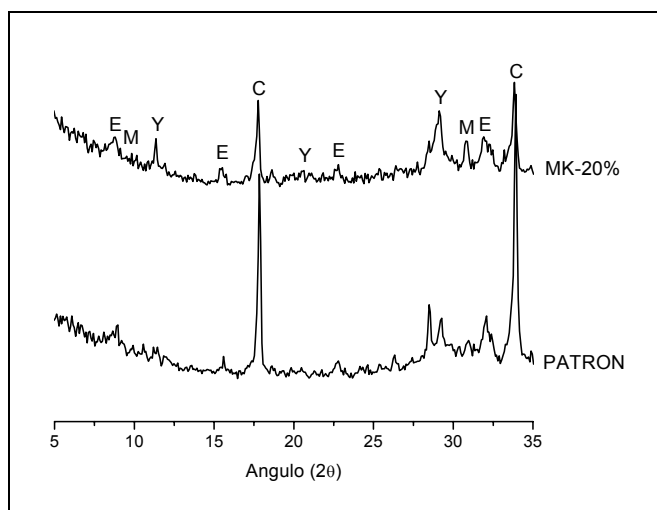


Figura 5. Difractogramas de rayos X para las pastas después de 180 días de exposición en sulfatos. E: Ettringita. M: Monosulfato. Y: Yeso. C: Hidróxido de calcio.

Con base en lo anterior, se sugiere para morteros de OPC con contenido del 8% al 11% de AC_3 , utilizar MK en proporciones superiores al 20% con respecto a la cantidad de cemento, para obtener buena resistencia a sulfatos.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen a las siguientes instituciones: Universidad del Valle, Conciencias, Ingeominas Valle, y al Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM), por el soporte en la realización de este trabajo.

Bibliografía

- Roy, K. H., Improving Concrete Durability with Cementitious Materials., Concrete International, Vol. 23, No. 9, 2001, pp. 47-51.
- ACI Committee 201., Quid to durable concrete., American Concrete Institute, Report of ACI Committee, Detroit: ACI 201.2R-77, DETER, 1982, pp.37.
- Bentz, D. P., Clifton, J. R., Ferraris, C. F., Garboczi, E. J., Transport Properties and Durability of concrete: Literature Review and Research Plan., NISTIR 6395, Mary-land, 1999.
- Mejía de Gutiérrez, R., Durabilidad y Corrosión en Materiales Cementicios., Seminario Internacional, Costa Rica, CYTED, 1999, pp. 185.
- Turker, F., Akoz F., Koral S., Yuzer N., Effects of magnesium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume., Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 2, 1997, pp. 205-214.
- Collepari, M., A State of the Art Review on delayed ettringite attack on concrete., Cement and Concrete Composites, Vol. 25, 2003, pp.401-407.
- Caldarone, A., Gruber, A., Burg, G., High-Reactivity Metakaolin: A New Generation Mineral Mixture., Concrete International, 1994, pp. 37-41.

- Balogh, A., High Reactivity Metakaolin., Concrete Construction, Vol. 40, No. 7, 1995, pp. 1-3.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsvivilis, S., Badogiannis, E., Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Applied Clay Science, Vol. 20, 2001, pp. 73-80.
- Razak, H. A., Wong, H. S., Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume., Cement and Concrete Research, Vol. 35, 2005, pp. 688-695.
- Shvarzman, A., Kovler, K., Grader, G. S., Shteret, G. E., The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite., Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, pp. 405-416.
- Frías, M., Cabrera, J., Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes., Cement and Concrete Research, Vol. 30, 2000, pp. 561-569.
- Malopesk, J., Pytel, Z., Effect of metakaolinite on strength and chemical resistance of cement mortars., Durability of Concrete, CANMET ed., 2000, pp. 189-204
- Torres, J., De Gutiérrez, R. M., Puertas, F., Efecto de la temperatura de tratamiento de un caolín en la permeabilidad a cloruros de morteros adicionados., Materiales de Construcción, Vol. 57, No. 285, 2007, pp. 61-69.
- De Gutiérrez, R. M., Torres, J., Vizcayno, C., Castello, R., Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of blended mortars and concretes., Clay Minerals. *in press*.
- Batis, G., Pantazopoulou, P., Tsvivilis, S., Badogiannis, E., The effect of metakaolin on the corrosion behaviour of cement mortars., Cement and Concrete Composites, Vol. 27, 2005, pp. 125-130.
- Mejía de Gutiérrez, R., Torres, J., Guerrero, C.E., Análisis del Proceso Térmico de producción de una puzolana., Materiales de Construcción, Vol. 54, 2004, pp. 65-72.
- Courard, L., Darimont, A., Schouterden, M., Ferauche, F., Willem, X., Degeimbre, R., Durability of Mortars Modified with Metakaolin., Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, pp. 1473-1479.
- Khatib, J. M., Wild, S., Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar. Cement and Concrete Research., 1998, Vol. 28, No. 1, pp. 83-92.
- Ramlochan, T., Thomas, M., Effect of Metakaolin on External Sulfate Attack, Durability of Concrete. Canmet, 2000, pp. 239-251.
- Al-amoudi, O.S.B., Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environment. Cement and Concrete Composites, Vol. 24, 2002, pp. 305-316.
- Nabil M., AL-Akhras., Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, Cement and concrete research, Vol. 36, 2006, pp. 1727-1734.
- Mejía de Gutiérrez, R., Torres, J., Silva, J., Delvasto, S., Influencia de la adición de MK a morteros y hormigones., Boletín Geológico y Minero, Vol. 117, No. 4, 2006, pp. 715-722.
- Taylor, H. F. W., Cement Chemistry., Academic press, London, 1990.

Asbridge, A. H., Jones, T. R., G. J. Osborne., High Performance concrete, Results of large scale trials in aggressive environments. International congress-concrete in the service of Mankind: Radical Concrete Technology, University of Dundee, 1996, pp. 13-24.

Talero, R., Performance of Metakaolin and Portland Cements Forming Ettringite: Kinetic and Morphological Differences., Cement and Concrete Research, Vol. 35, No. 7, 2005, pp. 1269-1284.