



Revista ALCONPAT

http://www.mda.cinvestav.mx/revista_alconpat

eISSN 2007-6835



Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción

Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura.

O. Burciaga-Díaz¹, J. I. Escalante-García¹, R. X. Magallanes-Rivera²

¹Ingeniería Cerámica, Cinvestav IPN Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe, Coahuila, México, e-mail: oswaldo.burciaga@gmail.com

² Materiales de construcción, Universidad Autónoma de Nuevo León Fac. de Ing. Civil, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria San Nicolás de los Garza, Nuevo León.

Información del artículo

Artículo recibido el 30 de enero de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 24 de marzo de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2015 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Int.

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 1, Enero – Abril 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista.
Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de última modificación: 30 de Abril de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

Esta investigación presenta resultados de resistencia a la compresión y evolución microestructural de pastas de geopolímero expuestas a alta temperatura. Se elaboraron pastas con composición molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-3.0), $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.55-0.7), y $\text{H}_2\text{O}/\text{solidos}$ (0.53-0.57), con mezclas de metacaolín y soluciones de silicato de sodio e NaOH. Se investigó el efecto de la composición química sobre el desarrollo de resistencia a la compresión, y se seleccionaron 3 pastas con alta resistencia mecánica que fueron expuestas a 200, 500 y 800°C, caracterizando su evolución microestructural y resistencia a compresión. Previo a la exposición a alta temperatura, los geopolímeros desarrollaron ~ 80MPa, y posterior a su exposición, la pérdida de resistencia dependió fuertemente de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Resultados de difracción de rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo y Microscopía sugieren que la reorganización del gel de sílice y evaporación de agua de las microestructuras, reducen la estabilidad mecánica de los geopolímeros expuestos a alta temperatura. **Palabras clave:** Geopolímeros, metacaolín, resistencia térmica, resistencia a la compresión, microestructuras.

ABSTRACT

This research presents results of compressive strength and microstructural evolution of geopolymer pastes exposed to high temperatures. Pastes of molar composition $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.6-3.0), $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.55 to 0.7), and $\text{H}_2\text{O}/\text{solid}$ (0.53 to 0.57) were elaborated blending metakaolin and sodium silicate solutions containing NaOH. The effect of the chemical composition on the development of compressive strength was investigated, and 3 pastes with high mechanical strength were chosen to be exposed to 200, 500 and 800 °C, characterizing their microstructural evolution and compressive strength. Before to high temperature exposure, the geopolymers developed of up to 80MPa, and after their exposition, the loss of strength was strongly depended of the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Results of X-ray diffraction, Infrared Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy, suggest that the reorganization of the silica gel and the evaporation of water from the microstructures, reduce the thermal stability of geopolymers exposed to high temperature. **Keywords:** Geopolymers, metakaolin, thermal performance, compressive strength, microstructures.

RESUMO

Esta pesquisa apresenta resultados de resistência à compressão e evolução da microestrutura de pastas geopoliméricas expostas a altas temperaturas. Foram preparadas pastas com a composição $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (2,6-3,0), $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ (0,55-0,7), e $\text{H}_2\text{O} / \text{sólido}$ (0,53-0,57), a partir de misturas de metacaulim com soluções de silicato de sódio e NaOH. Foi então pesquisado o efeito da composição química sobre o desenvolvimento de resistência à compressão e foram selecionadas 3 pastas de alta resistência mecânica que foram expostas a 200oC, 500oC e 800°C, caracterizando a evolução da microestrutura e a resistência à compressão. Antes da exposição à alta temperatura, os geopolímeros alcançaram aproximadamente 80MPa, e pós-exposição, a perda de resistência dependeu fortemente da relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Os resultados de difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e microscopia sugerem que a reorganização do gel de sílica e a evaporação de água a partir das microestruturas reduzem a estabilidade mecânica do geopolímero expostos à alta temperatura. **Palavras-chave:** geopolímeros, metacaulim, resistência ao calor, resistência à compressão, microestruturas.

Autor de correspondencia: Oswaldo Burciaga-Díaz

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los geopolímeros han surgido como una nueva alternativa para sustituir el uso del cemento Portland (CP) en muchas de sus aplicaciones, debido a su alta resistencia mecánica, durabilidad mejorada y baja emisión de CO₂ (McLellan et al. 2011; Provis et al. 2014; Pacheco-Torgal. 2014 et al; Palomo et al. 2014).

Los geopolímeros son polímeros inorgánicos formados por unidades tetraédricas de aluminio y silicio condensadas a temperatura ambiente, que resultan de la disolución de materias primas selectas (que pueden ser desechos industriales y/o arcillas naturales) en presencia de soluciones con pH elevado. La incorporación de iones alcalinos como el Na⁺, K⁺, y Ca⁺⁺ balancea las cargas eléctricas de la estructura dando como resultado un material cementante que fragua y endurece en condiciones normales de temperatura ambiente, incrementando sus propiedades mecánicas con el tiempo (Provis et al. 2009). Como principal producto de reacción se obtienen geles de aluminosilicato N-A-S-H, y en algunos casos fases cristalinas tipo zeolitas como producto secundario (Provis et al. 2009; Provis et al. 2014). Sobre esta base, se pueden obtener geopolímeros o cementos alternativos utilizando materias primas con estructura amorfa. La producción de materias primas para la elaboración de geopolímeros requiere un nivel de consumo bajo de energía, esto promueve una menor liberación de gases de efecto invernadero principalmente de CO₂, por concepto de fabricación de estos materiales. De hecho, se considera que la emisión de CO₂ puede ser hasta un 60% menor que la generada durante la producción de un volumen similar de CP ordinario (Kong et al. 2008).

Por sus propiedades tipo cerámico, se cree que los geopolímeros poseen buena capacidad de resistencia a alta temperatura (Kong et al. 2008; Duxson et al. 2006 A). Por lo tanto, es probable que en un futuro cercano, estos materiales puedan colocarse en una posición competitiva contra el cemento Portland, especialmente para la construcción de infraestructura con un alto riesgo al fuego como túneles, puentes, vivienda y edificios de gran altura (Provis et al. 2009).

Investigaciones previas han mostrado que la densificación y contracción de geopolímeros base metakaolin expuestos a alta temperatura depende fuertemente de la relación Si/Al y de los productos de reacción formados (Duxson et al. 2006 A). Se ha reportado también, que la resistencia térmica de geopolímeros depende de la composición química de la solución activante, el tipo de metacaolín utilizado y de la temperatura de curado (Kong et al. 2007). Duxson et al., (Duxson et al. 2006) investigaron el efecto que el cation alcalino (Na o K y combinación de ambos) tiene sobre la expansión térmica de geopolímeros base metacaolín. En esta investigación, se concluyó que la contracción térmica fue mayor en muestras con Na y menor en muestras con Na + K y K. Se ha reportado, que los geopolímeros activados con soluciones alcalinas que incorporan Na, experimentan un proceso de contracción en dos etapas, la primera a partir de los 100°C promovida por evaporación de agua y la segunda alrededor de los 600°C sugiriendo la ocurrencia de cambios estructurales dentro del material (Barbosa et al. 2003; Rahier et al. 1997). Por otro lado se ha observado que las formulaciones de geopolímeros durante su exposición a alta temperatura, experimentan un deterioro microestructural durante la evaporación de agua debido a su baja interconectividad en la estructura de poros (Kong et al. 2007).

Debido a que la seguridad humana en caso de incendio es una de las mayores consideraciones en el diseño de construcciones, es extremadamente necesario tener un conocimiento profundo sobre el comportamiento de materiales de construcción antes de usarlos como elementos estructurales, por lo tanto, el objetivo de este artículo es evaluar la estabilidad estructural de pastas de

geopolímero a base de metacaolín expuestas a alta temperatura, mediante la caracterización de su microestructura y propiedades mecánicas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales.

Para esta investigación, se fabricaron pastas de geopolímero utilizando un mineral de caolín de alta pureza con tamaño promedio de partícula (d_{50}) de 7.64 μm y con área superficial determinada por el método de permeabilidad al aire Blaine de 9469 cm^2/g . El mineral presentó un contenido estimado de caolinita del 97% e impurezas menores de cuarzo y anatasa. Su composición química en % en peso determinada por Fluorescencia de Rayos-X fue 52.37 SiO_2 , 44.8 Al_2O_3 , 1.85 TiO_2 , 0.57 Fe_2O_3 , 0.11 CaO , 0.11 K_2O , y 0.11 Na_2O . El mineral de caolín fue tratado térmicamente a 750°C en aire durante 6 h para obtener metacaolín (MK) con alta reactividad. Posteriormente, el MK fue químicamente activado con mezclas de silicato de sodio (de composición: $\text{SiO}_2 = 29.5\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 14.7\%$, y $\text{H}_2\text{O} = 55.8\%$) Módulo (Ms) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$, y hojuelas de hidróxido de sodio, ambos grado industrial. Las pastas se elaboraron a temperatura ambiente (20°C) utilizando agua purificada.

2.2 Elaboración de muestras y técnicas de caracterización.

En base a la composición química del MK, se elaboraron 36 formulaciones de geopolímero. Los agentes alcalinos se adicionaron para obtener relaciones molares (activante+MK) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.6, 2.8 y 3, y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.55, 0.6, 0.65$ y 0.7. La cantidad de agua se ajustó para obtener relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 9.57 -13.1 (correspondiente a relaciones en peso $\text{H}_2\text{O}/\text{Sólidos} = 0.53\text{-}0.57$). Para la elaboración de las pastas, los polvos de MK se mezclaron con las soluciones alcalinas por 3 min en una mezcladora con movimiento planetario. Las pastas frescas se vaciaron en moldes cúbicos de 2.5 cm por lado y se vibraron por 45 s para remover el aire ocluido. Los moldes se cubrieron durante 24 h a 20°C con una película de plástico para evitar la pérdida de humedad. Después de 24 h, los cubos se desmoldaron y almacenaron en bolsas de polietileno en una cámara de curado isotérmica a 20°C durante 28 días. Investigaciones previas (Rovnaník. 2010; Burciaga-Díaz et al. 2012 A) han reportado que aunque el curado de muestras a temperaturas $> 60^\circ\text{C}$ es más favorable para promover una ganancia rápida de resistencia a la compresión a edades tempranas, el curado a 20°C resulta ser más efectivo a largo plazo, ya que se promueve un mayor avance en los procesos de reacción, resultando en la consolidación de microestructuras más densas y con alta resistencia a la compresión. Por lo tanto la propuesta de utilizar muestras curadas a 20°C por 28 días para este estudio, se fundamentó en la hipótesis de que pastas de geopolímero con un alto grado de avance en sus procesos de reacción representativo de su alta resistencia a la compresión presentan mejor desempeño ante su exposición a los ciclos térmicos utilizados.

Las muestras se ensayaron a compresión utilizando una maquina hidráulica automatizada (Controls modelo 50-C7024) a una velocidad constante de carga de 500 N/s; cada valor reportado corresponde al promedio de cuatro mediciones. En base a los resultados obtenidos, se seleccionaron tres formulaciones de composición mostrada en la Tabla 1 y con alta RC para evaluar sus propiedades de resistencia a alta temperatura.

Para este análisis, las muestras de geopolímero se curaron por 28 días antes de someterse a las pruebas. Para realizar los ensayos, se expusieron muestras de geopolímero con geometría cúbica de 2.5 cm por lado a calentamiento a 200, 500 y 800°C, en un horno (Marca LINDBERG BLUE

y modelo BF51828C-1) durante 15 minutos. Posteriormente, las muestras se extrajeron del horno para ser enfriadas al aire durante otros 15 minutos. Esto se consideró como un ciclo completo; se completaron 3 ciclos para cada formulación sometida a cada temperatura. Posterior a cada ensayo, la estabilidad térmica de las formulaciones se determinó caracterizando las propiedades mecánicas de RC. Estos ciclos térmicos se seleccionaron con el objetivo de analizar el potencial de uso de las pastas de geopolímero como material refractario, ya que una característica importante de los refractarios es su resistencia al choque térmico. El procedimiento utilizado para evaluar la resistencia a alta temperatura se derivó de una adaptación realizada a la norma ASTM C 1171-96; para pastas de CP no se encontró información previa que involucre el uso de estos ciclos térmicos.

Tabla 1. Formulaciones de geopolímero sometidas a alta temperatura

Geopolímero	Molar ratios			*Ms	Agua/Sólidos	Curado
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O			
A1	2.6	0.55	12.18	1.06	0.53	20°C, por 28 d
B1	2.8	0.55	12.64	1.42	0.53	
C1	3.0	0.55	13.1	1.77	0.53	

* Ms = relación SiO₂/Na₂O del agente activante utilizado

Posterior a los ensayos de RC, fragmentos de muestras selectas se molieron en un molino planetario (PM 400/2; Restch) hasta pasar la malla # 100. Los polvos molidos se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX, Philips D-Expert) en un rango de 7°-60° 2θ con paso de 0.03° y tiempo de incidencia de 2 s por paso, utilizando radiación CuKα.

Muestras en polvo fueron adicionalmente caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo FT-IR (FTIR; Nicolet AVANTAR 320 FT-IR). Los polvos analizados consistieron de 0.005 g de muestra (geopolímero) mezclada con 0.05 g de KBr como estándar.

Por medio de un Analizador térmico diferencial y termogravimétrico simultaneo DTA/ATG, Marca Perkin Elmer Pyris Dymond, se caracterizaron muestras en polvo para evaluar el comportamiento de las muestras a alta temperatura. Los análisis se realizaron con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 900°C.

Para análisis de microscopia electrónica de barrido (MEB), se utilizaron muestras pulidas montadas en resina y cubiertas con carbón para hacer la muestra conductiva bajo el microscopio ESEM Philips XL30. Se tomaron imágenes representativas de las microestructuras a 500x utilizando electrones retrodispersados y voltaje de aceleración de 20 kV.

3. RESULTADOS

3.1 Resistencia a la compresión de geopolímeros previo a la exposición a alta temperatura.

La Figura 1. Muestra los resultados de resistencia a la compresión (RC) después de 28 días de curado con respecto a las relaciones molares SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/Al₂O₃, y contenido de agua. En general se observa que independientemente de la composición química y contenido de agua, los geopolímeros evaluados presentaron valores de RC > 40 MPa. Los valores de resistencia más altos fueron desarrollados por formulaciones con relación SiO₂/Al₂O₃ = 3.0, los cuales mostraron hasta 81 MPa para una relación agua/solidos = 0.53. Para geopolímeros con SiO₂/Al₂O₃ = 3 el aumento en la relación Na₂O/Al₂O₃ de 0.55 a 0.70 no afectó significativamente la RC, sin embargo el aumento en la relación agua/solidos a 0.55 y 0.57 redujo la RC hasta niveles de 71 y

55 MPa. No obstante, la resistencia se redujo más marcadamente cuando el contenido de agua y la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentaron simultáneamente.

Para muestras de geopolímero con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$, se observaron valores de RC entre 55 – 75 MPa para una relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.55$, sin embargo el aumento en el contenido de sodio resultó en la disminución de la RC. Esto sugiere que la cantidad de sodio aportado por la incorporación de NaOH en las soluciones alcalinas influye fuertemente en el desarrollo de la RC, por lo que es posible que cuando se usan relaciones $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.60$, manteniendo la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$, el sodio aportado resulta excesivo, y en lugar de incorporarse para formar productos de reacción, este permanece sin reaccionar debilitando mecánicamente la microestructura del material. Estudios previos han concluido que la presencia excesiva de sodio en los geopolímeros resulta en la carbonatación de los mismos, en detrimento de las propiedades mecánicas (Burciaga-Díaz et al. 2010).

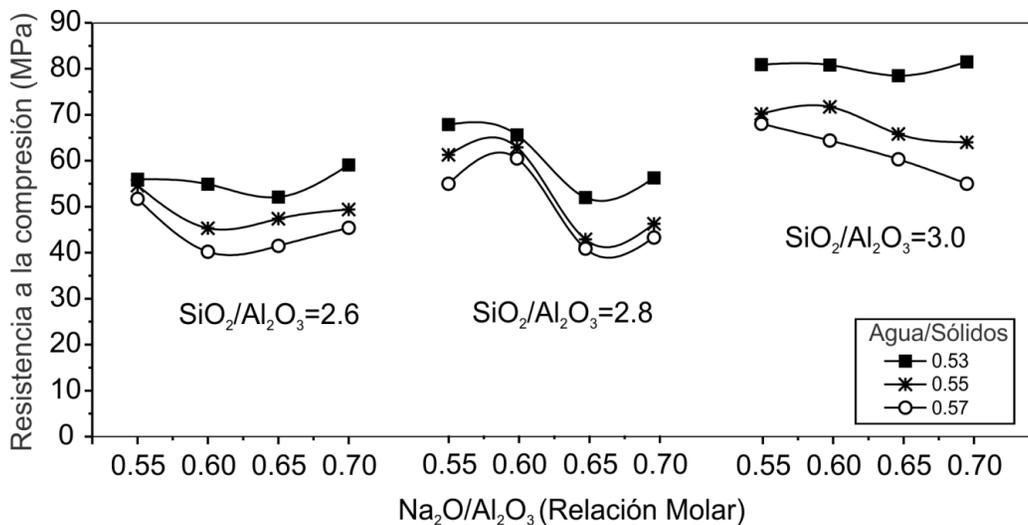


Figura 1. RC a 28 días de muestras de geopolímero como una función de las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la relación agua/sólidos.

Por otro lado, para formulaciones con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ los valores de resistencia fueron menores a 62 MPa, y al igual que las pastas con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$, el aumento en el contenido de agua promovió la reducción de la resistencia hasta 40 MPa para algunas pastas. En adición, el aumento en la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.55 a 0.6 resultó en la pérdida de RC, la cual posteriormente incrementó para formulaciones con $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7$.

3.2 Pérdida de resistencia a la compresión en función de la temperatura.

En base a los resultados presentados en la sección anterior, se eligieron 3 pastas (A1, B1 y C1; ver Tabla 1) de geopolímero con alta RC para evaluar su desempeño a alta temperatura. La Figura 2. Presenta los resultados de pérdida de RC de muestras de geopolímero expuestas a temperaturas de 200°C, 500°C y 800 °C después de 28 días de curado a 20°C.

Es importante observar que a 200°C el geopolímero de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ presentó una ganancia de RC del 5%. Es posible que el incremento de la temperatura aceleró y reactivó las reacciones de geopolymerización de material remanente sin reaccionar en las microestructuras, resultando en un aumento de la resistencia, lo cual concuerda con lo observado previamente por (Pan et al. 2010). En contraste, las muestras con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ y 3.0, presentaron una disminución de resistencia del 9 y 15 % respectivamente a 200°C.

Al incrementar la temperatura a 500 °C se observó una notable caída de RC para todas las mezclas; el efecto más pronunciado correspondió al geopolímero con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$ que perdió 65 % de su resistencia inicial.

A 800 °C la caída de resistencia, de esta formulación se estabilizó en pérdidas del 85%, mientras que para las formulaciones con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ y 2.8, se registraron pérdidas menores de resistencia del 52% y 65%, respectivamente.

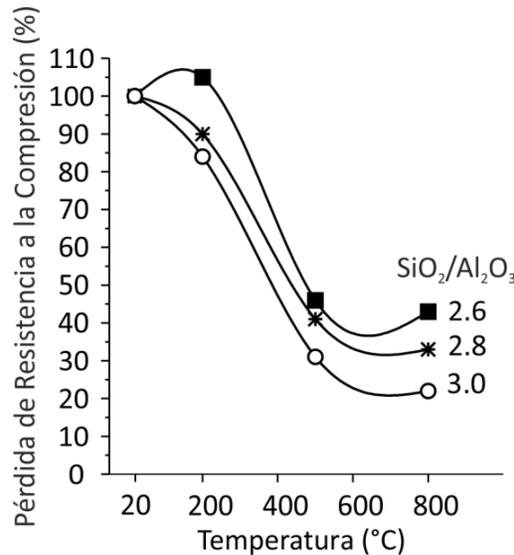


Figura 2. Pérdida de RC de geopolímeros en función de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de la temperatura de exposición.

3.3 Análisis Térmico Gravimétrico.

La figura 3. Presenta los termogramas obtenidos de los geopolímeros con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6, 2.8$ y 3.0 a los 28 días de curado. Posterior a la exposición a alta temperatura, la pasta con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ presentó la menor pérdida en peso, del 11.2 % a 200°C y del 17.1% al llegar a 800°C.

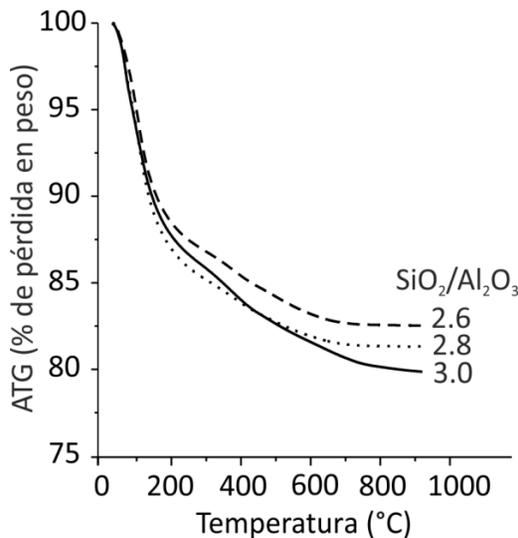


Figura 3. Análisis Térmico Gravimétrico de muestras de geopolímero expuestas a temperaturas de hasta 900°C.

La siguiente formulación con la menor pérdida en peso fue el geopolímero B1 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$, siendo del 13.1%, 17.3% y 18.7 % a 200°C, 500°C y 800°C, respectivamente. Finalmente el geopolímero de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$ presentó la mayor pérdida en peso (del 12% a 200°C y del 19% a 800°C) después de haberlo sometido a las diferentes temperaturas. En todos los sistemas la mayor cantidad de peso se pierde entre la temperatura ambiental y los 200°C debido a la liberación de moléculas de agua presentes en la estructura del geopolímero, dando lugar posiblemente a la formación de defectos estructurales como porosidad y agrietamiento (Provis et al. 2009). En cuanto a los resultados del Análisis Térmico Diferencial, estos no se incluyeron, ya que no se observó la aparición de picos exotérmicos o endotérmicos que indicaran la ocurrencia de procesos de reacción o cristalización de fases durante los ciclos térmicos.

3.4 Difracción de rayos-X (DRX).

Los resultados obtenidos de la caracterización por DRX de los materiales geopoliméricos de los sistemas A1, B1 y C10 curados por 28 días y sometidos a pruebas de choque térmico a 200, 500 y 800°C se presentan en la Figura 4. Los productos de reacción observados después de la reacción de geopolimerización en las pastas sin exposición a alta temperatura (curados a 20°C) son de naturaleza amorfa, como se nota por el halo entre los 15 y 35 °2θ, la posición del halo amorfo indica que los productos de reacción son geles del tipo N-A-S-H (Provis et al. 2009; Burciaga-Díaz et al. 2012). Se observan también reflexiones de Cuarzo y Anatasa correspondientes a impurezas presentes en el material de MK. Las características de los productos de reacción presentes en los patrones de difracción son similares independientemente de la composición química o nivel de propiedades mecánicas alcanzadas por cada sistema.

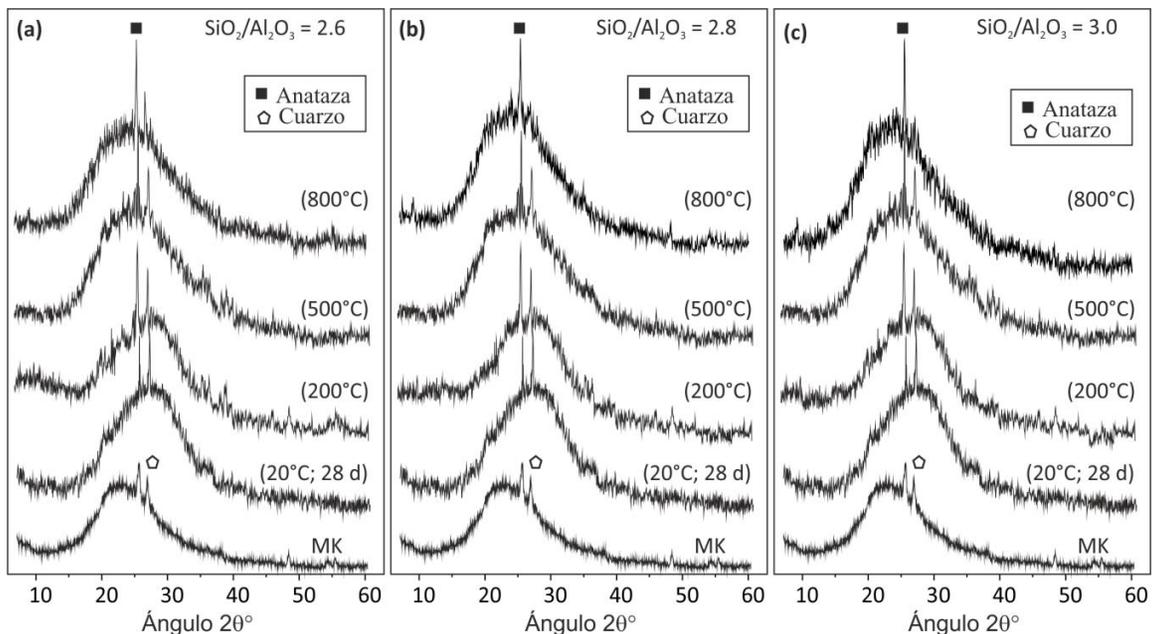


Figura 4. DRX de pastas de geopolímero con composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6, 2.8$ y 3.0 expuestas a 800°C.

Comparando los patrones de difracción de las muestras sometidas a las pruebas de alta temperatura a 200°C y 500°C con el de los geopolímeros curados a 28 días, se observó la remanencia de las reflexiones características de cuarzo (SiO_2 en 26.6 y 45.7 $^\circ 2\theta$) y anatasa (TiO_2 en 25.3, 48.03 y 55.05 $^\circ 2\theta$), así como la permanencia del halo amorfo (entre 15-30 $^\circ 2\theta$). Sin embargo, a partir de los 500°C los patrones presentan un ligero desplazamiento del halo amorfo hacia ángulos menores con respecto al patrón del geopolímero curado a 20°C y del tratado a 200°C.

A los 800°C, los patrones de DRX muestran también la permanencia de las reflexiones del cuarzo (SiO_2 26.6 y 45.7 $^\circ 2\theta$) y anatasa (TiO_2 25.3, 48.03 y 55.05 $^\circ 2\theta$), sugiriendo que estas fases permanecieron inertes durante la exposición a alta temperatura. Los resultados obtenidos indican que a los 200°C, los geopolímeros aún presentan estabilidad estructural, mas sin embargo, temperaturas superiores (500 y 800°C) ocasionan disturbios estructurales manifestados por el colapso de las propiedades mecánicas de los materiales. Además, el desplazamiento del halo amorfo hacia ángulos menores presentado a partir de los 500°C indica también una reorganización a nivel microestructural en los geopolímeros asociada posiblemente con el reacomodo o flujo de las especies atómicas de Si y Al presentes en la estructura del gel geopolimérico N-A-S-H.

Por otro lado, como ya se mencionó, la estructura de los geopolímeros contiene tetraedros de silicio y aluminio distribuidos aleatoriamente a lo largo de cadenas poliméricas las cuales se entrelazan formando cavidades de tamaño suficiente para acomodar iones alcalinos metálicos y moléculas de agua débilmente enlazadas (Temuujin et al. 2011). Por lo tanto, cuando la estructura se somete a la acción de una elevada temperatura (> 500°C), las moléculas de agua retenidas en las cavidades, adquieren una repentina y elevada energía cinética. Cuando el movimiento de las moléculas aumenta, el agua retenida comienza a escapar de la estructura en forma de vapor produciendo una elevada presión interna que genera fuerzas expansivas en el interior de las microestructuras. Las fuerzas generadas causan el agrietamiento interno y superficial de las muestras, además dan lugar al colapso parcial de la red geopolimérica contribuyendo también con la distorsión de las microestructuras, manifestada por el desplazamiento del halo amorfo registrado en los patrones de DRX.

3.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

Los espectros de FT-IR obtenidos del análisis de MK y de las muestras A1, B1 y C10 curadas por 28 días a 20°C y sometidas a pruebas de resistencia a alta temperatura a 200, 500 y 800°C se presentan en la Figura 6. Se observa que el espectro de metacaolín (MK) muestra una banda ancha en 1083 cm^{-1} denotando la presencia de vibraciones de tensión asimétrica características de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si dentro de las unidades tetraédricas típicas de los aluminosilicatos. La banda en 800 cm^{-1} está directamente relacionada con la presencia de enlaces Al-O en forma de AlO_4 (Lee y van Deventer. 2003). La banda en la región de los 462 cm^{-1} corresponde a enlaces Si-O-Si y Si-O localizados en la estructura del gel geopolimérico N-A-S-H (Criado et al. 2007).

Por otro lado, los geopolímeros curados a 28 días a 20 °C (A1, B1 y C1) muestran diferencias importantes en relación al MK, evidenciando la formación de nuevos productos. En general, la banda ubicada en 1083 cm^{-1} cambió hacia frecuencias menores para los geopolímeros con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6, 2.8$ y 3.0, mientras que la banda en 800 cm^{-1} desapareció después de la activación alcalina del MK. Ambos eventos sugieren que la estructura original del aluminosilicato (MK) fue significativamente despolimerizada y disuelta por la solución alcalina resultando en la condensación de nuevos productos de reacción como el N-A-S-H. Se puede notar que las bandas son anchas debido al traslape de varios tipos de enlace como Si-O, Si-O-Si,

Si-O-Al y probablemente Si-O-Al-(Na), como resultado de la intermezcla de fases (Burciaga-Díaz et al. 2012 B).

Para la formulación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$, se observó que después del tratamiento térmico a 200, 500 y 800°C, las bandas típicas de los materiales geopoliméricos (Si-O-Si y Al-O-Si, Si-O-Si y O-Si-O) permanecieron, indicando que tal temperatura no afectó significativamente la estructura geopolimérica, lo cual se correlaciona con el menor porcentaje de pérdida de RC observado previamente en esta muestra.

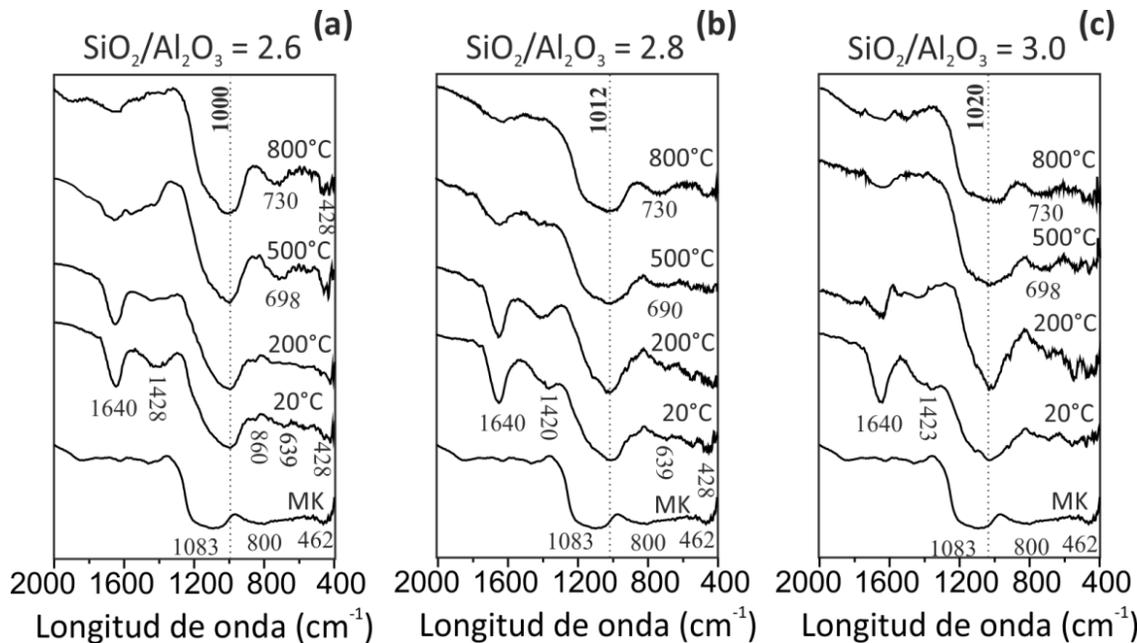


Figura 5. Resultados de FT-IR del mineral de MK y de los geopolímeros A1 (a) B1 (b) y C10 (c) curados a 20°C por 28 días y sometidos a choque térmico a $\Delta T = 200, 500$ y 800°C.

Estudios previos (Burciaga-Díaz et al. 2010; Burciaga-Díaz et al. 2012 B) han reportado la condensación de gel de sílice en geopolímeros mediante análisis de espectroscopia por energía dispersiva (EDS). Se ha observado que el valor de la relación Si/Al determinada por EDS en microestructuras de pastas sólidas tiende a ser mayor que la relación Si/Al nominal (aquella inicialmente considerada para formular los geopolímeros suponiendo que los procesos de reacción entre la solución alcalina y el metacaolín ocurrirán al 100%). Se ha propuesto que el gel de sílice condensa íntimamente mezclado con el gel N-A-S-H y también es responsable del desarrollo de las propiedades mecánicas. La condensación del gel de sílice es mayormente favorecida cuando se utilizan soluciones alcalinas con alta relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 2.8$ (baja alcalinidad). En este contexto, para las formulaciones B1 y C1 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ y 3.0 respectivamente, se puede observar que las bandas de transmitancia en 1012 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} atribuidas a la presencia de enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, presentaron un ensanchamiento a partir de los 500 °C. Esto sugiere que en estas formulaciones ocurrió una reestructuración importante de los productos de reacción asociado con la migración especies de Si, Al y Na presentes posiblemente en gel de sílice que no reaccionó y en el gel geopolimérico N-A-S-H. Los cambios observados en las bandas de transmitancia, coinciden con los altos porcentajes de pérdida de RC observados en estas muestras.

Es importante también mencionar que a partir de 200°C los porcentajes de transmitancia registrados en las bandas correspondientes a las vibraciones H-O-H en 3000 cm⁻¹ (región no mostrada en los espectros de la Figura 5) disminuyeron; a mayor temperatura de tratamiento, menor fue la intensidad de tales vibraciones, indicando una mayor pérdida de agua. Bajo estas circunstancias, se originó un colapso microestructural manifestado por la generación de una estructura microporosa con bajas propiedades mecánicas.

Los resultados se asocian a las explicaciones sustentadas anteriormente, y a la relación que existe entre la pérdida de resistencia, los cambios de peso en las muestras y la evaporación de agua producida por las elevadas temperaturas. Por lo tanto, los espectros de FT-IR, confirman la hipótesis de que los cambios estructurales registrados en las muestras, son producidos tanto por la eliminación de agua como por el flujo viscoso del gel geopolimérico N-A-S-H.

3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La Figura 6, presenta microestructuras del geopolímero A1 (con SiO₂/Al₂O₃ = 2.6 y Na₂O/Al₂O₃ = 0.5) después de 28 días de curado a 20°C y posterior a su exposición a 200, 500 y 800°C. Para la muestra curada a 20°C la microestructura se apreció muy densa y con poca porosidad (excepto por algunas burbujas que quedaron atrapadas), lo cual explica los relativamente altos valores de RC observados (59.6 MPa). De acuerdo a los resultados de DRX, las microestructuras consisten de un gel de aluminosilicato amorfo N-A-S-H, derivado de las reacciones, y el cual presenta la tonalidad de gris más oscura. La incorporación de agua en la estructura molecular del geopolímero reduce el número atómico promedio del gel, por lo tanto los productos de reacción son más oscuros que el MK sin reaccionar. A 200°C puede observarse una matriz de productos de reacción más densa y con menor cantidad de partículas de MK sin reaccionar, sugiriendo que la exposición a esta temperatura favoreció el avance de las reacciones, lo cual es congruente con el aumento de RC (de 59 MPa a 62.8 MPa) observado previamente para esta formulación. Sin embargo, al tratar a 500°C se observó un aumento en la porosidad de la microestructura y la RC disminuyó hasta los 28 MPa.

Posterior a los 800°C, las micrografías mostraron un aumento en la densidad de la matriz geopolimérica y la tonalidad se volvió más clara (anteriormente más oscura) debido a la reducción del contenido de agua, lo que incrementó el número atómico promedio. La salida del agua ocasiona defectos estructurales (grietas y poros) asociados con el colapso de las propiedades mecánicas, aunque en las micrografías correspondientes a 800°C presentadas no se observan dichos defectos, más sin embargo, a nivel microestructural si fueron evidentes.

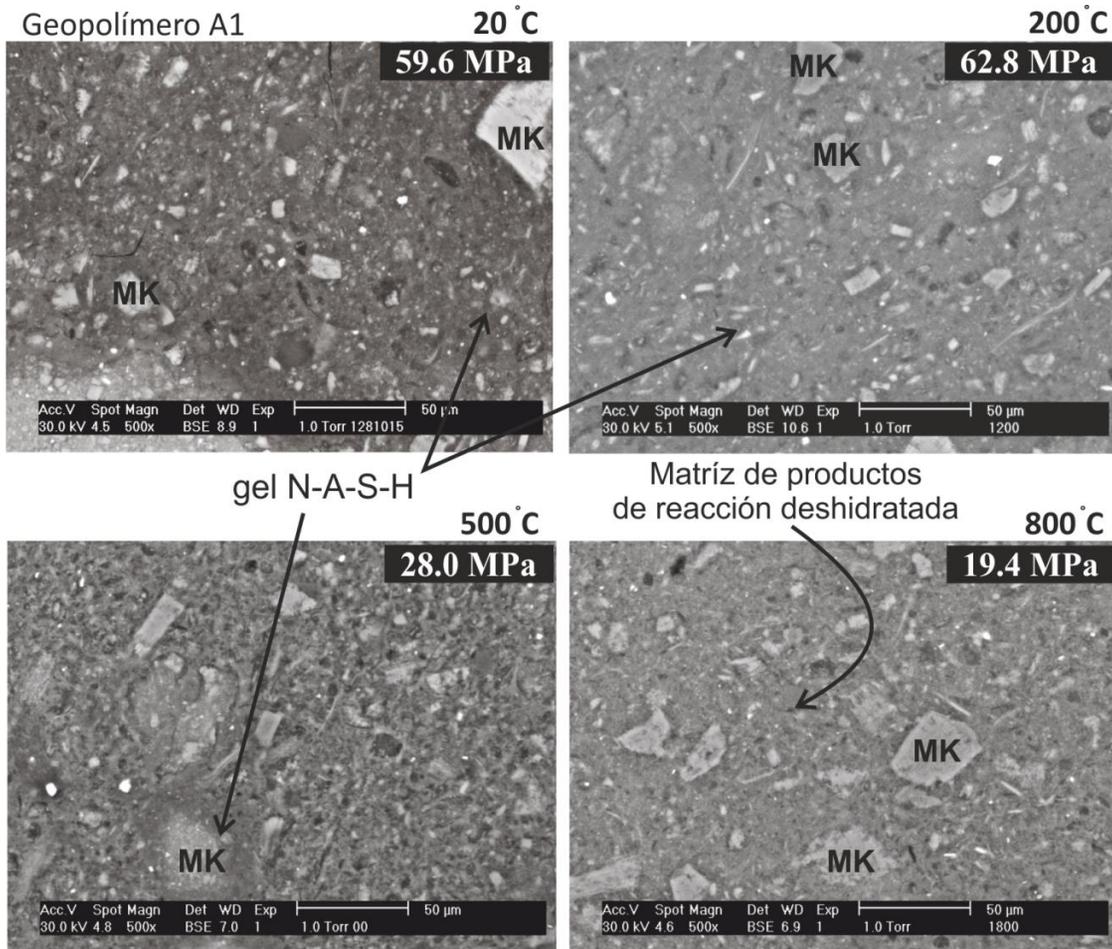


Figura 6. Microestructuras obtenidas a 500x del geopolímero A1 a 28 días de curado a 20°C y expuesto a 200, 500 y 800°C.

Las microestructuras representativas del sistema B1 (de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$) curado a 20°C y posterior a su exposición a 200, 500 y 800°C se presentan en la Figura 7. Para la muestra a 20°C, también se observaron algunas partículas de MK que no han reaccionado aún después de 28 días de curado. Además, se observan algunos poros y grietas distribuidas heterogéneamente en las microestructuras. La formación de poros se debe a la eliminación incompleta del aire ocluido durante el proceso de vibrado ya que la viscosidad de esta pasta fue elevada.

A diferencia del geopolímero A1, a 200°C se observó una gran cantidad de partículas de MK sin reaccionar y los productos de reacción presentan una menor densidad y una mayor cantidad de poros. A 500°C las microestructuras presentaron una mayor deshidratación y poros de tamaño mayor con respecto a las microestructuras obtenidas después de someterse a 200°C.

Posterior a los 800°C, la tonalidad de los productos de reacción es más clara debido a la eliminación de agua ligada física y químicamente, lo cual promovió el aumento del número atómico nominal de los productos de reacción. Además, la cantidad de los poros fue mayor que para muestras a 500°C, dando lugar a la disminución de la resistencia mecánica.

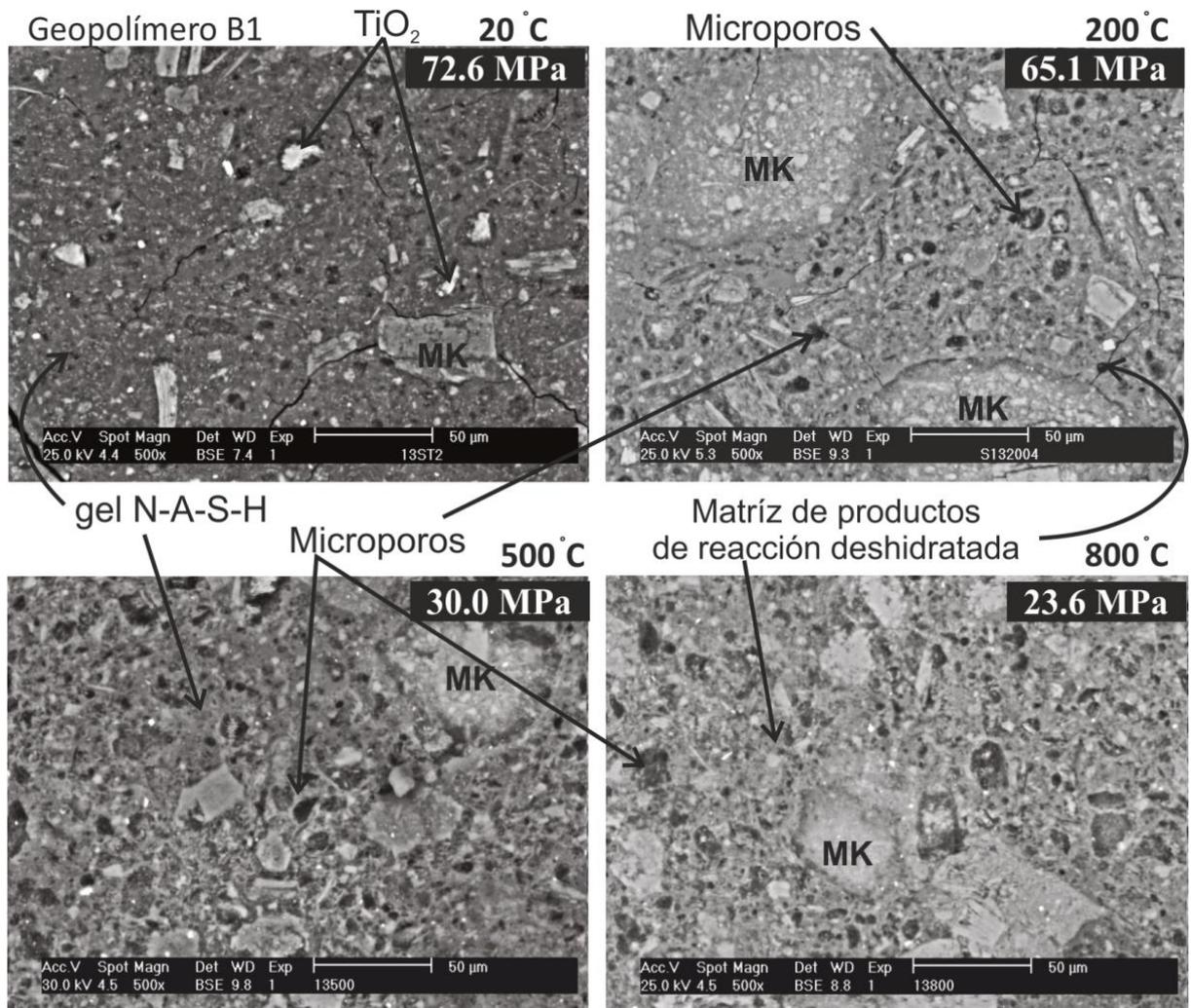


Figura 7. Microestructuras obtenidas a 500x del geopolímero B1 a 28 días de curado a 20°C y expuesto a 200, 500 y 800°C.

En la micrografía correspondiente al sistema C1 (de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$; 81 MPa) curado a 20°C después de 28 días que se presentan en la Figura 8, similarmente se notaron partículas de TiO_2 y de MK sin reaccionar y se observó que los productos geopoliméricos son densos lo cual concuerda con los altos valores de RC registrados ya que durante los procesos de reacción, los productos formados polimerizan como gel lo cual contribuye a densificar la matriz dando lugar al desarrollo de mejores propiedades mecánicas en el producto final. Es importante destacar que aunque la precipitación del gel de sílice (a partir del silicato de sodio) densifica sensiblemente la matriz, esto promueve un mayor debilitamiento de las microestructuras cuando se someten a alta temperatura.

Por otro lado, se observa que a partir de 200°C el contraste entre las partículas y los productos de reacción no es muy bueno. Esto sugiere que desde los 200°C las muestras comenzaron a deshidratarse dando lugar a la formación de grietas tal y como se observa en las microestructuras. Posterior al tratamiento a los 500 y 800°C, se observó un daño muy severo en la estabilidad de las microestructuras. A estas temperaturas ocurrió un aumento en la cantidad y el tamaño de los poros, asimismo, por la gran pérdida de agua disminuyó el contraste entre los productos de

reacción y las partículas de MK. Finalmente las resistencias a la compresión registradas fueron menores que las desarrolladas por los geopolímeros de los sistemas A1 y B1.

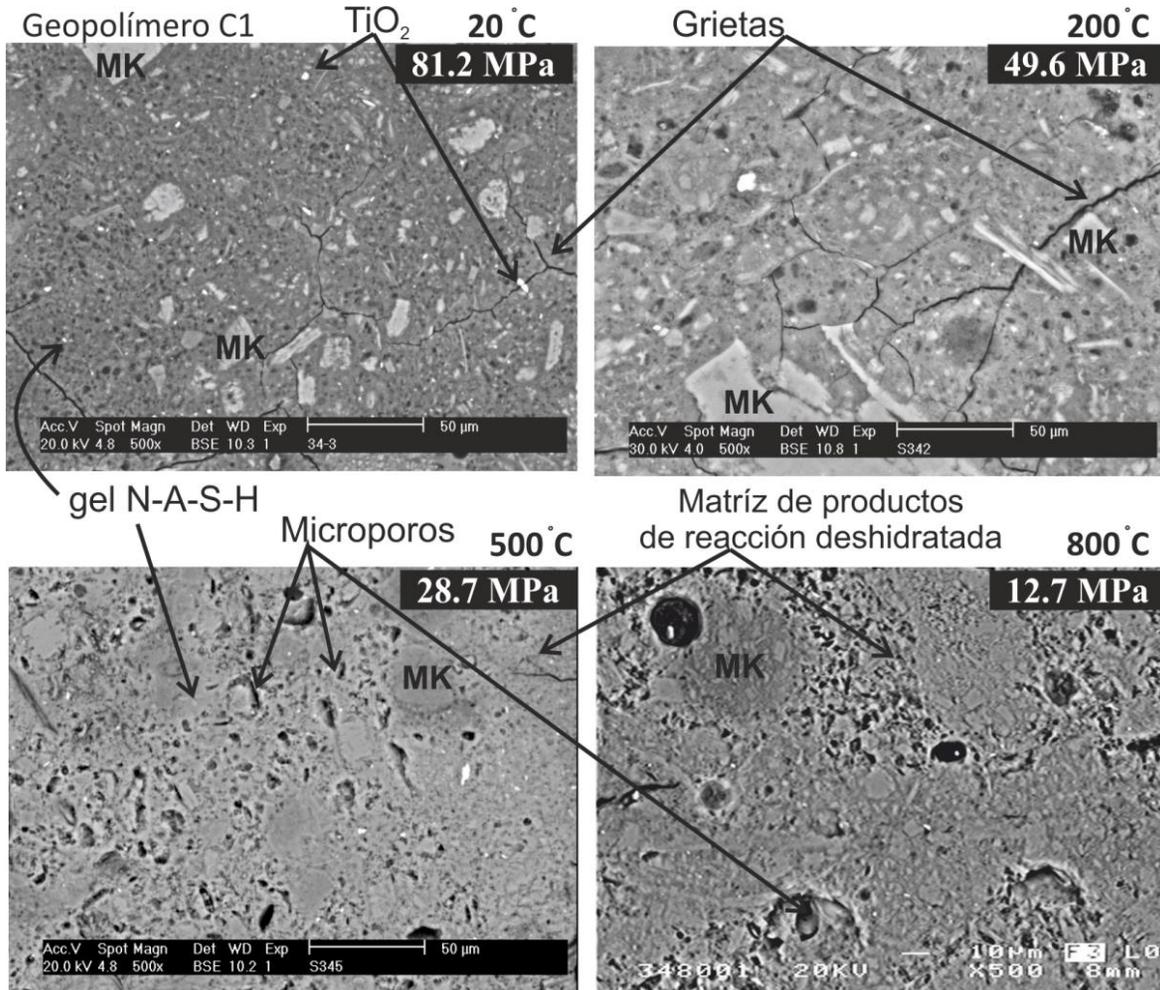
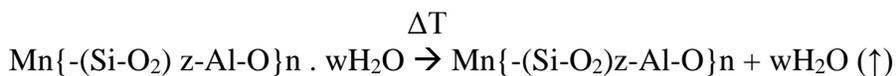


Figura 8. Microestructuras obtenidas a 500x del geopolímero C1 a 28 días de curado a 20°C y expuesto a 200, 500 y 800°C.

4. DISCUSIÓN

Los resultados observados mostraron que los geopolímeros pueden presentar estabilidad térmicamente hasta los 200°C, temperatura a la cual pierden hasta un 14 % en peso (geopolímero B1). Las pérdidas de peso a temperaturas >200°C se asocian a la pérdida de agua en forma de vapor de acuerdo a la siguiente ecuación; $\Delta T =$ gradiente de temperatura a 200°, 500°C y 800°C.



El vapor producido posee un volumen mayor que el que ocuparía la misma cantidad de agua en estado líquido, esto crea presiones internas que generan fuerzas expansivas en el interior de las piezas de geopolímero. Adicionalmente, si en base a los resultados de MEB discutidos

previamente y considerando reportes de algunos autores (Barbosa et al. 2003; Burciaga-Díaz et al. 2012 B), se sabe que en la estructura de los geopolímeros, existe una porción de gel de sílice condensado a partir de la solución activante que no forma parte en los procesos de reacción durante la geopolimerización. Cuando el agua es eliminada durante la deshidratación del gel de sílice por la siguiente ecuación, existe una liberación de energía.



Típicamente, el gel de sílice condensado en la matriz de productos de reacción de los geopolímeros, desprende aproximadamente 20 a 100 J/g como resultado de la liberación de agua durante el proceso de deshidroxilación (Duxson. 2006 B). La pérdida de agua estimula la disminución de la energía libre del sistema. Cuando los materiales son sometidos a diferentes gradientes de temperatura ($\Delta T = 200, 500$ y 800°C), la disminución en la energía libre, genera estructuras termodinámicamente estables ya que ocurre una relajación estructural en el sistema. La relajación estructural da lugar a un proceso de densificación del gel de sílice. La intermezcla de N-A-S-H y gel de sílice es un medio bi-continuo agua-sólido, que se deshidrata y contrae a alta temperatura favoreciendo la formación de defectos. Bajo estas condiciones, el agua y su distribución son una función de la estructura del gel. La liberación de agua es una función de la temperatura y de la velocidad de calentamiento, las cuales a su vez ocasionan una fuerte contracción lineal. La contracción que ocurre durante el proceso de deshidroxilación, causa la formación de grietas debilitando la estructura del geopolímero (Duxson. 2006 B). Dado que el agua ocupa un volumen dentro de las microestructuras, su salida forma cavidades, grietas y poros por efecto de las fuerzas de expansión y contracción que actúan en el interior de las muestras. La morfología resultante es un material amorfo microporoso agrietado con bajas propiedades mecánicas. Adicionalmente, el ensanchamiento observado previamente a partir de los 500°C en las bandas de transmitancia en 1012 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} en muestras con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ y 3.0 , sugiere que en estas formulaciones ocurrió una reestructuración de los productos de reacción asociada con la migración especies de Si, presentes en gel de sílice que no reaccionó. En contraste, el geopolímero A1 (con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$) presentó la mejor resistencias a alta temperatura, ya que fue la formulación en la que posiblemente hubo una menor cantidad de moléculas de agua y condensación de gel de sílice en la matriz de productos de reacción.

5. CONCLUSIONES

Los resultados sugieren que el deterioro de la RC de muestras de geopolímero expuestas a temperaturas entre 200°C - 800°C no solamente está relacionada con la pérdida de peso atribuida a la evaporación de agua retenida en las microestructuras, también depende de la reorganización microestructural del gel geopolimérico N-A-S-H. La contracción que ocurre durante el proceso de deshidroxilación y densificación del gel, causa la formación de poros y grietas que debilitan mecánicamente la estructura del geopolímero. El buen desempeño del geopolímero A1 se asocia a la buena estabilidad estructural de los productos de reacción formados, y posiblemente a la poca condensación de gel de sílice durante los procesos de reacción. Por lo tanto, para este tipo de aplicaciones, lo deseable es sintetizar materiales que contengan en su estructura una mínima cantidad de moléculas de agua, y además que todo el silicato de sodio aportado por la solución

activante forme parte en los procesos de reacción para evitar la mínima condensación de gel de sílice en las microestructuras.

6. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por el fondo Mixto CONACYT- Gobierno del Estado de Puebla-2004-CO2-31

7. REFERENCIAS

- Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D. (2003), “*Thermal behavior of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate*” Materials Research Bulletin, V. 38, No. 2, pp. 319-331.
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I. (2010), “Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 93 No. 2, pp. 541-547.
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I., Gorokhovskiy, A. (2012 A), “Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature”, Cement and Concrete Composites, V. 34, pp. 18-24.
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I. (2012 B), “*Strength and durability in acid media of alkali silicate-activated metakaolin geopolymers*”, Journal of the American Ceramic Society, V. 95, No. 7, pp. 2307-2313.
- Criado, M., Jiménez, A. F., Palomo, A. (2007), “*Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study*”. Microporous and Mesoporous Materials, V. 106, pp. 180-191.
- Duxson, P., Lukey, G. C. and van Deventer, J. S. J. (2006 A), “*Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution*”. Journal of Non-crystalline Solids, V. 352, pp. 2186–2200.
- Duxson, P. (February 2006 B), “The Structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers” PhD thesis. University of Melbourne.
- Duxson, P., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J. (2007), “*Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000°C*”, Journal of Materials Science, V.42, No. 9, pp. 3044.
- Kong, D. L. Y., Sanjayan, J. G., Sagoe-Crentsil, K. (2007), “*Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures*”. Cement and Concrete Research, V. 37, No. 12, pp.1583–1589.
- Kong, D. L. Y., Sanjayan, J. G., Sagoe-Crentsil, K. (2008), “*Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures*”, Journal of Materials Science, V. 43, pp. 824-831.
- Lee, W. K. W. Van Deventer J. S. J. (2003), “*Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates*” Langmuir, V. 19, pp. 8726–34.
- McLellan, B. C., Williams, R. P., Lay, J., Van Riessen, A., Corder, G. D. (2011), “*Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement*”, Journal of Cleaner Production, V.19, pp.1080–90.

- Pacheco-Torgal, F. Labrincha, J. A. Leonelli, C. Palomo, A. Chindapasirt, P. (2014), "*Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*", (Sawston, Cambridge UK: Woodhead Publishing Ltd), p. 852.
- Palomo, A., Krivenko, P., García-Lodeiro, E., Maltseva, O., Fernandez-Jimenez, A. (2014), "A review on alkaline activation: new analytical perspectives". *Materiales de Construcción*, Vol. 64, Issue 315, pp. 24.
- Pan, Z, Sanjayan J. G. (2010), "*Stress-strain behavior and abrupt loss of stiffness of geopolymer at elevated temperatures*". *Cement and Concrete Composites*, V. 32, No. 9, pp.657–64.
- Provis, J., Van Deventer, J. (2009), "*Geopolymers: structure, processing properties and industrial applications*". (Sawston, Cambridge UK: Woodhead Publishing Ltd)., p. 441.
- Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J. (2014), "*Alkali-Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC224-AAM*", (Springer Dordrecht Heidelberg New York London), p. 388.
- Rahier, H., Simons, W., Van Mele, B., Biesemans. (1997), "*Low temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III influence of the composition of silicate solution on production, structure and properties*", *Journal of Materials Science*, V. 32, No. 9. pp. 2237-2247.
- Rovnaník, P., (2010), "*Effect of the curing temperature on the development of hard structure of metakaolin based geopolymers*", *Construction and Building Materials*, V. 24. pp. 1176-1183.
- Temuujin, J., Ricard, W., Lee, M., Van Riessen, A. (2011), "*Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based Geopolymer-type coating*". *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 357, pp.1399-1404.