

# Estudio de las Fases Minerales de Neoformación en Morteros de Cal Aérea tras la Adición de Metacaolín y Sulfoaluminato Cálcico

ANNA ARIZZI (1,\*), GIUSEPPE CULTRONE (1), EDUARDO SEBASTIÁN (1)

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología, Fac. Ciencias, Avda. Fuentenueva s/n. Universidad de Granada. 18002, Granada (España)

## INTRODUCCIÓN.

Los mayores inconvenientes que derivan del empleo de la cal aérea como aglomerante en morteros de restauración son una lenta carbonatación, bajas resistencias mecánicas y una elevada retracción por secado. Para contrarrestar estas desventajas y descartando a priori el uso del cemento Portland en intervenciones de restauración del patrimonio histórico (Callebaut, 2001), se ha optado por la adición a la cal de un aglomerante puzolánico. Las puzolanas producen un incremento de las resistencias mecánicas de los morteros y una reducción de su permeabilidad, gracias a la mayor cohesión que se produce entre aglomerante y árido. El metacaolín (MK), empleado en este estudio, es uno de los materiales puzolánicos más explotados por su elevada reactividad. Este material deriva de la calcinación entre 700 y 800 °C del caolín y da lugar a productos amorfos altamente reactivos. Se trata de fases de sílice y alumina que, activadas por el hidróxido cálcico (CH) en presencia de agua dan lugar a la formación de fases hidratadas como silicatos (CSH) y aluminatos cálcicos hidratados (CAH). Los primeros suelen cristalizar en la superficie de los granos de la puzolana con distintas morfologías (fibras, retículos o grumos). Los segundos precipitan en los micro poros y las microfisuras en forma de plaquetas hexagonales muy parecidas a las de la portlandita y brucita (Cizer, 2009).

Según las condiciones en las que se realizan las reacciones puzolánicas, se obtienen diferentes productos de hidratación. Los más comunes son: gel de CSH;  $C_2ASH_8$ , (*stratlingita* o *gehlenita* hidratada);  $C_4AH_{13}$ , fase metaestable que aparece sólo en la fase inicial de la reacción de hidratación y que se

descompone en  $C_3AH_6$  (*hydrogarnet*) y CH (Matschei et al., 2007a).

En este trabajo se han estudiado las distintas fases de hidratación y carbonatación obtenidas en morteros de cal aérea elaborados con adición de metacaolín (MK) además de sulfoaluminato cálcico (SAC). Este último producto se ha añadido a las pastas de mortero con el fin de reducir la retracción por secado.

## MATERIALES Y MÉTODOS.

Para la elaboración de los morteros se ha empleado una cal aérea hidratada de composición calcítica, en forma de polvo seco (CL90-S). El árido ha sido también calcítico con una granulometría comprendida entre 0,063 y 1,5 mm. El metacaolín (CLASS N POZZOLAN) y el sulfoaluminato cálcico se han adicionado en sustitución de la cal, en distintos porcentajes en peso. La proporción de aglomerante/árido elegida ha sido de 1:3 en peso. Las probetas se han fabricado siguiendo la normativa UNE-EN 1015-2:1999 y aplicando algunas modificaciones a esta norma por lo que respecta a las condiciones de conservación. Se han preparado los siguientes tres tipos de morteros: CCMK (cal calcítica + metacaolín + árido calcítico, con una proporción en peso de 0,75:0,25:3); CCSC (cal calcítica + sulfoaluminato cálcico + árido calcítico, con una proporción en peso de 0,75:0,25:3); CCMS (cal calcítica + metacaolín + sulfoaluminato cálcico + árido calcítico, con una proporción en peso de 0,78:0,20:0,02:3).

Se ha realizado su estudio mineralógico mediante difracción de rayos X (DRX, Philips PW-1710) y termogravimetría (TGA, Shimadzu TGA-50H), para la identificación y la cuantificación de las

fases minerales presentes. La morfología de los cristales se ha analizado mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FESEM, LEO Carl Zeiss, modelo GEMINI-1530). Los análisis se han efectuado después de 28 y 60 días desde la elaboración de las probetas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En todos los morteros se ha detectado la presencia de calcita (CC) y portlandita (CH). CC precipita en forma de microcristales que presentan hábito escaenoédrico (Fig.1), mientras que los cristales de CH son prismas o plaquetas hexagonales de tamaño algo superior a 1  $\mu$ m. Además de estas fases, se observan varios productos de hidratación. Mediante el análisis termogravimétrico del mortero CCMK se ha observado la descomposición térmica de CSH (T=95-125 °C) y CAH (T=110-320 °C). Este último producto se conoce como aluminatos cálcicos hidratados mono-fase (AFm) de fórmula general:  $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6]_x \cdot xH_2O$ . Estas fases se han reconocido mediante observación al FESEM por la presencia de plaquetas hexagonales parecidas a las de CH pero de superior tamaño (2-10  $\mu$ m) (Fig.1 y 2). Los CSH observados en los morteros presentan distintas morfologías: grumos (Fig.2), fibras (Fig.3) y retículos (Fig.4). En los difractogramas de rayos X de los morteros CCMK (Fig.5), se detecta la presencia de CA $\dot{C}H$  ( $Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$ , o *monocarboaluminato*). Esta fase es también un AFm. De hecho, en presencia de filler calcítico, los iones  $CO_3^{2-}$  pueden ser reactivos o inertes según la cantidad y las condiciones (Matschei et al., 2007b), y formar varios carboaluminatos cálcicos.

En el mortero CCSC ha cristalizado hasta un 6% de  $C_6A_2S_3H_{12}$

**palabras clave:** Morteros, Puzolana, Metacaolín, Aluminatos, Ettringita.

**key words:** Mortars, Pozzolans, Metakaolin, Aluminates, Ettringite.

( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  o *ettringita*). La ettringita es un aluminato cálcico hidratado tri-fase (Aft) cuya formación en los morteros se debe al progresivo desplazamiento de los iones sulfatos de los AFm presentes por los carbonatos disueltos en solución (Matschei et al., 2007a). En el mortero CCSC, la formación de ettringita es favorecida por la presencia del sulfoaluminato cálcico (AFm) como componente principal del aditivo SC adicionado en sustitución de la cal. En el mortero CCMS, además del sulfoaluminato cálcico, también está presente el metacaolín que, por su naturaleza puzolánica da lugar a otros AFm como el monocarboaluminato. Según Matschei et al. (2007a), el monocarboaluminato reduce la disponibilidad de iones carbonatos en solución, con lo cual se forma menos ettringita.

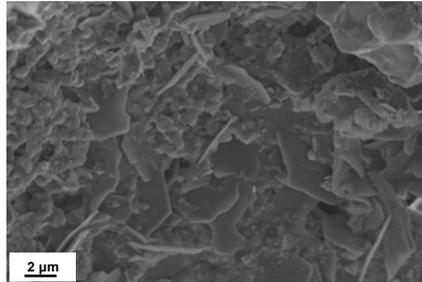
### CONCLUSIONES.

La identificación de la mineralogía de morteros elaborados con distintos aglomerantes y aditivos es laboriosa, por la cantidad y la variedad morfológica de las distintas fases precipitadas en función de los componentes iniciales. No obstante, es fundamental estudiar correctamente la mineralogía de los morteros puesto que sus cualidades finales dependen precisamente de las fases de hidratación y carbonatación que se forman con el tiempo.

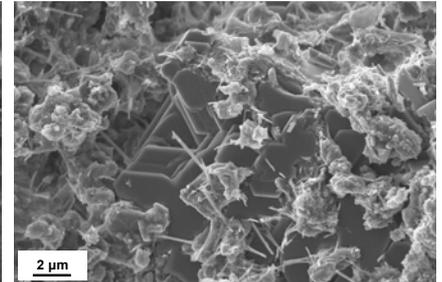
Los cristales de portlandita (CH) y de aluminatos cálcicos hidratados mono-fase (AFm) precipitan con una morfología muy parecida que hace difícil su reconocimiento. En este estudio, estas dos fases se han diferenciado en base al tamaño de los cristales. De hecho, los cristales de CH son muy pequeños (alrededor de  $1\ \mu\text{m}$ ) comparados con los cristales de AFm, que pueden alcanzar tamaños de  $10\ \mu\text{m}$ . Además, se ha observado que los cristales de CH tienden a ser preferentemente prismáticos, mientras que los AFm se presentan como plaquetas hexagonales.

El árido calcítico empleado en la elaboración de los morteros contiene una fracción filler que parece ser reactiva, así como sugiere la presencia de los carboaluminatos formados (en los morteros CCMK y CCMS) durante la reacción puzolánica entre las fases hidratadas y los iones carbonatos disueltos en solución.

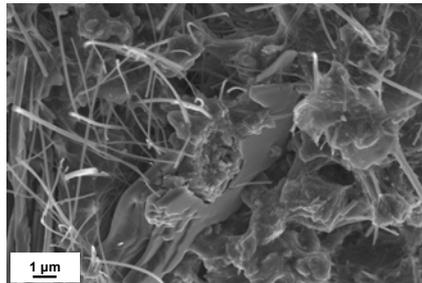
La cantidad de ettringita que se forma



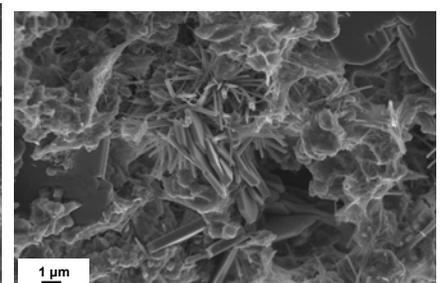
**fig. 1** Imagen de FESEM de CCMK. Plaquetas hexagonales típicas de los AFm y cristales escalenoédricos de calcita.



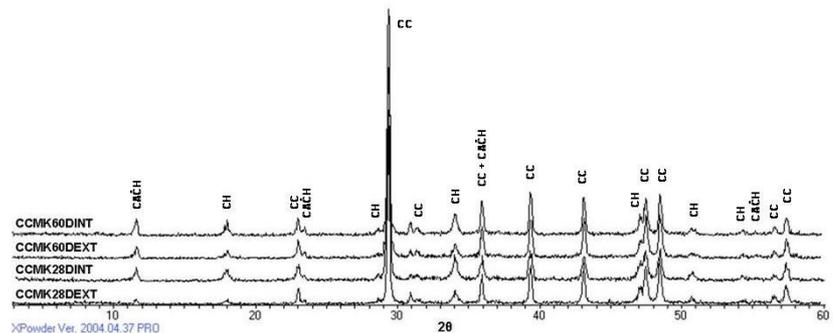
**fig. 2** Imagen de FESEM de CCM. Plaquetas hexagonales de AFm y grupos de CSH.



**fig. 3** Imagen de FESEM de CCMS. Grupos y fibras de CSH.



**fig. 4** Imagen de FESEM de CCMS. Cristales de ettringita en forma de prismas alargados y retículos de CSH.



**fig. 5.** DRX de la parte externa e interna del mortero CCMK después de 28 y 60 días. C&H= monocarboaluminato cálcico; CC= calcita; CH= portlandita.

en los morteros CCSC y CCMS no solo está condicionada por la cantidad inicial de sulfoaluminatos, que es mayor en CCSC, sino también por la presencia de carboaluminatos que limitan su ulterior formación, como en el caso del mortero CCMS. En este último mortero se forma una mezcla estable de Aft, C&H, CC y CH.

### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación MAT2008-06799-C03-03 y por el Grupo de Investigación RNM 179 (Junta de Andalucía).

### REFERENCIAS.

Callebaut, K., Elsen, J., Van Balen, K., Viaene W. (2001): *Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's*

*Church (Leuven, Belgium). Natural hydraulic lime or cement?. Cem. Concr. Res.*, **31**, 397-403.

Cizer, O. (2009): *Competition between carbonation and hydration on the hardening of calcium hydroxide and calcium silicate binders. PhD Thesis. Katholieke Universiteit Leuven.*

Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P. (2007a): *The AFm phase in Portland cement. Cem. and Concr. Res.*, **37**, 118-130.

—, —, — (2007b): *The role of calcium carbonate in cement hydration. Cem. and Concr. Res.*, **37**, 551-558.

UNE EN 1015-2 (1999): *Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 2: Toma de muestras y preparación de los morteros para ensayo. AENOR, Madrid, Spain.*