

Evaluación térmica de sistemas geopoliméricos basados en metacaolín con incorporación de humo de sílice y ceniza de cascarilla de arroz¹

Thermal assessment of metakaolin-based geopolymer systems produced with silica fume and rice husk ash.

Recibido 27-02-2014 Aceptado 16-05-2014

Mónica A. Villaquirán²
Erich Rodríguez³
Ruby Mejía de Gutiérrez⁴

Resumen

Se presentan los resultados obtenidos al someter un material geopolimérico basado en metacaolín a una temperatura de 1.200 °C utilizando como activador alcalino una mezcla de hidróxido de potasio con diferentes fuentes de sílice: un silicato comercial de tipo potásico (SP), ceniza de cascarilla de arroz (CCA) o humo de sílice. Se ajustaron las proporciones de metacaolín y activador en la mezcla para obtener relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5 y $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,28. También se estudió la sustitución del 50% del silicato comercial por CCA y humo de sílice, y se evaluó la resistencia a la compresión después de exponer la mezcla a diferentes temperaturas que variaron entre 300 y 1.200 °C. Se realizaron los respectivos análisis físicos, por ejemplo determinación de cambios volumétricos, y el estudio se complementó con un análisis microestructural realizado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica. A temperatura ambiente, los geopolímeros producidos reportan resistencias mecánicas entre ~30 y ~36 MPa. A 1.200 °C. Se aprecia que los materiales originalmente amorfos sufren una transformación hacia estructuras de naturaleza cristalina, específicamente mediante la formación de leucita y kalsilita. Se destaca el mejor desempeño termomecánico de los geopolímeros con un remplazo del 50% de SP por CCA, el cual luego de su exposición a 1.200 °C retiene el 44% de la resistencia que presenta a temperatura ambiente en comparación con el 26% retenido por el material de referencia.

Palabras clave: Geopolímeros; metacaolín; ceniza de cascarilla de arroz; humo de sílice; leucita.

Abstract

The effect of exposing metakaolin-based geopolymers to a temperature of 1200 °C was assessed using as alkaline activator a mixture of potassium hydroxide with different sources of silica: a commercial potassium silicate (PS), rice husk ash (RHA), and silica fume (SF). The amounts of metakaolin and activator in the mixture were adjusted to obtain molar ratios of 2.5 for $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and 0,28 for $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. The substitution of 50% PS with RHA and SF was also studied, and the resistance to compression after exposing the mixture to different temperatures between 300 and 1200 °C was assessed. The respective physical analyses, such as determination of volumetric changes, were performed, and the study was complemented with a microstructural analysis conducted by X-ray diffraction and electron microscopy. At room temperature, the geopolymers presented mechanical strengths ranging between ~30 and ~36 MPa. At 1200 °C, materials originally amorphous were transformed into crystalline-type structures, specifically leucite and kalsilite. The best thermo-mechanical performance of the geopolymers was achieved by replacing 50% PS with CCA, which when exposed to 1200 °C retains 44% of its mechanical strength as compared with 26% retained by the reference material.

Key words: Geopolymers; metakaolin; rice husk ash; silica fume; leucite.

- 1 Proyecto: Desarrollo de materiales compuestos a base de geopolímeros y fibras de alta resistencia para aplicaciones de alta tecnología. Fecha de inicio: Agosto del 2012, Fecha terminación: Mayo del 2014. Financiado por COLCIENCIAS y ejecutado por la Universidad del Valle. Contrato RC. No. 0372- 2012. Investigación en curso.
- 2 Colombiano estudiante de Doctorado Grupo de materiales compuestos, Universidad del Valle, Cali, Colombia. Contacto: monica.villaquiran@correounivalle.edu.co
- 3 Colombiano, PhD, Investigador, Grupo de materiales compuestos, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- 4 Colombiana, PhD, Profesor Titular Grupo de materiales compuestos, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

Introducción

Los geopolímeros son obtenidos a partir de la mezcla en óptimas proporciones de un mineral de aluminosilicatos, tales como arcillas naturales, calcinadas o diferentes subproductos industriales (precursor) y una solución altamente alcalina denominada activador, la cual da origen a un material de características cementantes. Como principal producto se obtiene un gel de aluminosilicato (N-A-S-H), y en algunos casos se generan fases zeolíticas con ordenamiento de corto alcance como producto secundario (Duxson, 2006). La mezcla entre el precursor y el activador genera una serie de reacciones (geopolimerización) que se desarrollan a temperaturas cercanas a la ambiente, y el producto obtenido presenta propiedades comparables e incluso superiores a materiales cerámicos tradicionales (Xu and Van Deventer, 2000; Provis, 2009).

La estructura del geopolímero es principalmente una estructura tipo gel aluminosilicato, conformados por tetraedros de Si^{4+} con sustitución parcial por Al^{3+} donde el balance de carga se logra con la presencia de los cationes alcalinos, Na^+ o K^+ . En general, se emplean como activantes silicatos de sodio o potasio mezclados con hidróxidos de metales alcalinos (Ben Haha, 2011; Duxson, *et al.*, 2005). No obstante, se sugieren otras fuentes de sílice alternativas de menor impacto ambiental como la ceniza de cascarilla de arroz, humo de sílice, micro sílice, entre otras, las cuales son modificadas químicamente con soluciones de hidróxido de sodio o potasio (Rodríguez, 2009; Bernal, *et al.*, 2011a; Zivica, 2006). El empleo de estas fuentes alternativas de sílice permite la obtención de materiales más amigables con el medioambiente debido a la reducción del consumo del silicato comercial, (el cual es producido a temperaturas superiores de 1.400 °C), así como la utilización de materiales considerados por otras industrias como subproductos industriales y/o residuos. El objetivo de este artículo es evaluar el efecto de la exposición a elevadas temperaturas sobre la estructura y desempeño mecánico de sistemas geopoliméricos binarios con la utilización de un metacaolín (MK) como precursor, la incorporación de dos fuentes de sílice (CCA y HS) para la preparación del activador alcalino.

Materiales y Métodos

Materiales

Como material aluminosilicato, base del geopolímero, se empleó metacaolín comercial Metamax® (MK), con un contenido de SiO_2 de 51,52% y de Al_2O_3 de 44,53%. Como activador alcalino se utilizó la mezcla de una fuente de sílice con hidróxido de potasio (KOH). Las fuentes de sílice fueron una solución de silicato de potasio comercial ($\text{K}_2\text{O SiO}_3\text{H}_2\text{O}$) de PQP constituido por un 13,06% de K_2O , 26,38% de SiO_2 y 60,56% H_2O ; un humo de sílice comercial (HS) SikaFume®,

y una ceniza de cascarilla de arroz (CCA), obtenida a partir del tratamiento térmico controlado a 600 °C de la cascarilla. El contenido de SiO_2 amorfa para el HS y la CCA fue de 88,48 y 94%, respectivamente. La CCA se molió, en un molino de bolas por 20 min hasta obtener un tamaño medio de partícula $D[4,3]$ de 22,84 μm . El MK está constituido por partículas de tamaño medio $D[4,3]$ de 6,57 μm .

Proporciones de Mezcla

Se encontraron mezclas geopoliméricas, las cuales se identificaron con los códigos SP, CCA, y HS, en función del tipo de fuente de sílice utilizado en el activante, seguido del 50 que indica el porcentaje presente en la mezcla. Así, CCA50 corresponde a la muestra que contiene CCA con una proporción del 50% de sustitución de SP comercial. La incorporación del activador alcalino en la mezcla se ajustó para obtener sistemas geopoliméricos con relaciones molares totales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,5 y $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,28.

Detalles del proceso experimental y ensayos

Para la preparación del geopolímero, el MK fue mezclado con la solución activante por un tiempo de 7 minutos y luego se procedió al vaciado en moldes cilíndricos de 30 mm de diámetro por 60 mm de altura. Posteriormente los especímenes se sometieron a un curado de 75 °C y una HR de 90% por un tiempo de 20 horas. Previa a la exposición a elevadas temperaturas los especímenes se secaron a 50 °C hasta alcanzar peso constante. Las temperaturas de estudio fueron: 300, 600 y 1.200 °C. La estabilidad térmica de los geopolímeros se determinó con base en la resistencia a compresión; dilatometría, complementariamente se efectuó el análisis microestructural, aplicando técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (MEB).

Las medidas de dilatometría se llevaron a cabo en muestras de 4.6 mm de diámetro por 25 mm de largo. Cada muestra se puso dentro de un dilatómetro horizontal, los ensayos se realizaron en atmósfera inerte de N_2 con velocidad de alimentación del gas de 100 ml/min y carga de 30 CN, como patrón de referencia se empleó zafiro. Las muestras se calentaron hasta 1.000 °C y enfriadas dentro del dilatómetro naturalmente.

La observación de la morfología de las partículas se hizo a través de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, Ref: JSM-6490LV, alto vacío (3×10^{-6} torr) y se tomaron microfotografías de hasta 10 mil aumentos. El equipo cuenta con un Detector INCAPentaFETx3 Marca OXFORD INSTRUMENTS Modelo 7573. La muestra se materializó en un tanque Denton Vacuum Desk IV sobre una placa de oro, la cual se depositó sobre las muestras. El análisis de difracción

de rayos X (DRX) se realizó en un goniómetro de amplio ángulo RINT2000, usando la señal $K\alpha 1$ del Cu a 45 kV y 40mA. Se usó un paso de $0,02^\circ$ dentro de un rango de $5^\circ - 70^\circ$ a una velocidad de $5^\circ/\text{min}$.

Resultados y Discusión

Resistencia a compresión

En la figura 1 se presenta la variación de la resistencia a compresión a 28 días de curado para cada una de las mezclas, luego de su exposición a las diferentes temperaturas evaluadas. A temperatura ambiente, la matriz con 100% de silicato comercial (SP100) reporta 32 MPa y la mezcla con una sustitución de un 50% del silicato de sodio por CCA (CCA50) alcanza resistencias de 30 MPa, lo cual presentó una disminución de tan solo 7,8%. La utilización de HS, en igual proporción, generó un incremento de la resistencia a 36 MPa. Estos resultados indican, que a temperatura ambiente el reemplazo de SP por las fuentes alternativas de sílice de CCA y HS en porcentajes del 50% no afecta significativamente la resistencia.

Al incrementar la temperatura a 300°C se observó una notable caída resistente para todas las mezclas; el efecto más pronunciado correspondió a la muestra activada con SP. Las muestras con silicato comercial exhiben el mayor agrietamiento, tal como se puede apreciar en la figura 2, y por tanto a temperaturas de 600°C no fue posible realizar los ensayos a compresión de estas muestras. Por el contrario, la exposición a 1.200°C generó un incremento resistente en todas las mezclas evaluadas. Así, CCA50 y HS50 retienen el 44% y 28% la resistencia que presentan a temperatura ambiente, valores más altos de retención que los reportados por la muestra de referencia, la cual retiene el 26%.

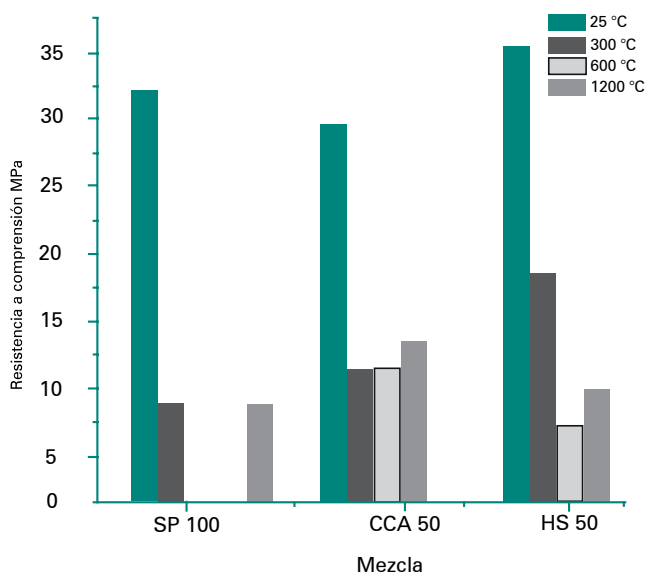


Figura 1. Resistencia a compresión de las pastas geopoliméricas.

Contracción, Expansión térmica

Las curvas de expansión térmica para las pastas estudiadas se mostraron en la figura 2. Las tres mezclas estudiadas a una expansión hasta $\sim 170^\circ\text{C}$, muestran una fuerte contracción hasta los $\sim 200^\circ\text{C}$ para luego expandirse. La contracción que se da hasta los $\sim 200^\circ\text{C}$ está relacionada con la deshidratación del agua libre y débilmente enlazada del gel geopolimérico. Observo que para las adiciones CCA y HS presentan curvas, a diferencia de SP que presentó la mayor expansión y un cambio de pendiente a $\sim 503^\circ\text{C}$ sugiriendo una mayor expansión de la muestra en un corto rango de temperatura. Todas las muestras presentan expansión hasta los 1.000°C y no es posible observar la contracción que sufren las muestras a los 1.200°C debido a la densificación de la estructura que se generó por la sinterización y el flujo viscoso. Las pérdidas en peso de SP100, CCA50 y HS50 expuestas a 1.200°C fueron 11,15%; 10,42% y 9,92% respectivamente; casi toda el agua de estos materiales existe como agua libre o débilmente enlazada, por lo cual se cree que no influencia la expansión de las muestras observadas en las curvas de dilatometría (Temuujin, Rickard, Lee, and van Riessen, 2011).

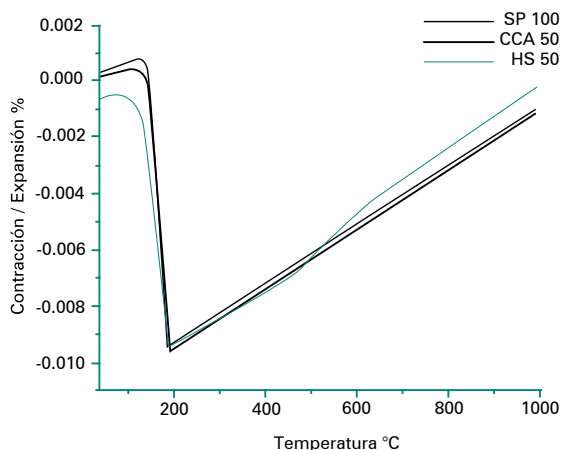


Figura 2. Curvas de dilatometría de pastas geopoliméricas. (Las muestras sólidas fueron curadas en tubos de plástico sellados a 75°C por 20 h).

En la tabla 1 se observó que a medida que aumentó la temperatura, el porcentaje de contracción volumétrica se incrementa; a temperatura de 1.200°C están entre 45-48%, valores similares a los encontrados por Bernal, (Bernal, *et al.*, 2011b), como consecuencia del aumento en la energía superficial del gel, debido a la liberación del agua de la superficie y de los poros pequeños, la cual hace que la red de gel porosa colapse parcialmente (Kong, Sanjayan, and Sagoe-Crentsil, 2008). Esto probablemente induce la microfisuración, como lo han observado otros autores en pastas geopoliméricas expuestas a alta temperatura

(Fernández *et al.*, 2010), la cual puede actuar como concentradores de esfuerzos y reducir la capacidad de las pastas de soportar carga. No se aprecia grandes diferencias entre las muestras en estudio. Sin embargo, de la apariencia de las muestras presentadas en la figura 2, se destaca que presentó mayor agrietamiento, y las muestras con CCA y HS la superficie es más limpia y con menor agrietamiento.

Tabla 1. Porcentaje de contracción volumétrica.

Mezcla	Contracción volumétrica %		
	300 °C	600 °C	1.200 °C
SP100	8,75	15,11	46,43
CCA50	7,92	13,35	48,65
HS50	8,69	13,76	45,06

Análisis microestructural

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de los sistemas en estudio a las diferentes temperaturas de exposición. En los materiales sin exposición a temperaturas elevadas (25 °C), se apreció la desviación de la línea base en los ángulos 2θ entre 25 - 35°, atribuido al gel geopolimérico de elevado desorden estructural, y la presencia de anatasa (TiO₂) correspondiente a impurezas presentes en el MK de partida.

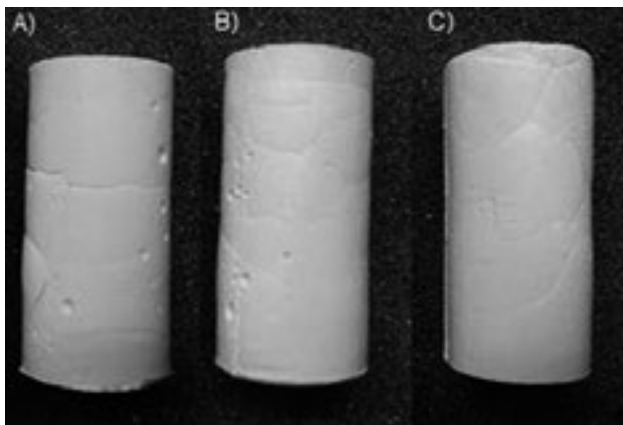


Figura 3. Muestras expuestas a 1200 °C. A. SP100; B. CCA50; C. HS50.

La exposición de los materiales a 1.200 °C condujo a la transformación del gel K-A-S-H mediante reorganización estructural y la posterior cristalización de estructuras tipo leucita (KAlSi₂O₆) y kalsilita (KAlSiO₄) para cada uno de los sistemas en estudio (con SP, CCA y HS). Esto dio lugar a una disminución significativa del grado de amorficidad, la cual se identificó mediante la desaparición de la desviación de la

línea base en los difractogramas de los materiales expuestos a 1.200 °C. Los picos correspondientes a anatasa del MK son igualmente identificados en los materiales, luego de la exposición a temperaturas elevadas. Estos resultados son coherentes con los estudios realizados por Tie-Song (Tie-song, 2009) y He (He *et al.*, 2010), quienes expresan que la formación de leucita puede ser favorecida en sistemas con metales alcalinos de mayor peso atómico, y elevado contenido de SiO₂ (Bell, Driemeyer, and Kriven, 2009).

En las micrográficas de cada uno de los sistemas geopoliméricos sin exposición a 1.200 °C (figura 4), se apreció la presencia de partículas de MK sin reaccionar, embebidas en el gel y por tanto, la obtención de un material de elevada porosidad. Conforme se incrementa la temperatura de exposición, se observa de manera general una densificación estructural como consecuencia de la deshidratación de los productos formados y los cambios estructurales generados. Para el sistema HS50 expuesto a 1.200 °C se identificó el crecimiento de grietas, las cuales se generaron por efecto de los esfuerzos de contracción capilar durante la deshidratación y deshidroxilación del material. Estas grietas pueden conducir a una disminución significativa de la resistencia mecánica, lo cual se controló mediante la incorporación de partículas con elevada estabilidad térmica, tales como alúmina o circonio (Kamseu *et al.*, 2010) y la inclusión de fibras cerámicas (Bernal *et al.*, 2012).

Conclusiones

A temperatura ambiente el reemplazo de SP por las fuentes alternativas de sílice CCA y HS en porcentajes del 50% no afectó significativamente la resistencia.

La exposición a temperatura de 600 °C generó pérdidas de resistencia para todas las mezclas evaluadas; este efecto es más pronunciado en el sistema SP100 y HS50.

En general, el incremento resistente a la temperatura de 1.200 °C en todas las mezclas es atribuido a la formación de los nuevos componentes cristalinos estables a esta temperatura, tales como leucita y kalsilita.

El mejor desempeño termomecánico se identificó en la muestra con sustitución del 50% del silicato comercial por CCA (CCA50), el cual luego de su exposición a 1.200 °C retuvo el 44% de la resistencia inicial.

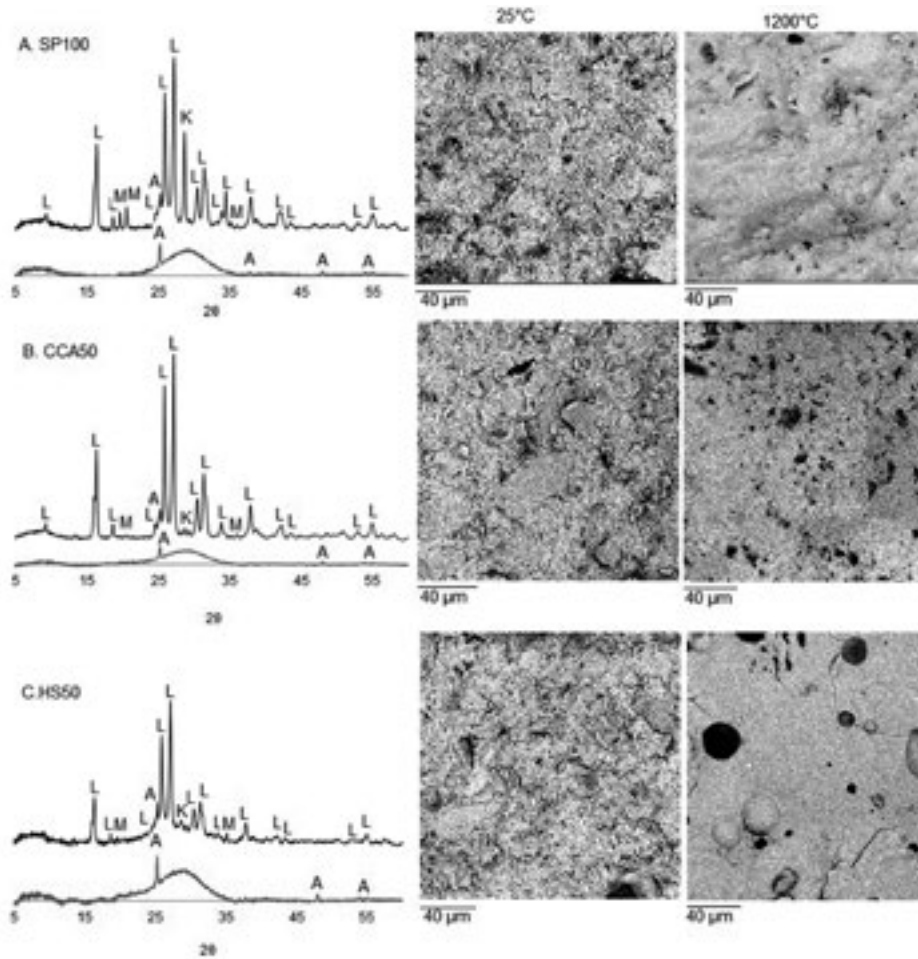


Figura 4. Difractogramas de DRX y Micrografías electrónicas de las muestras a 25 °C y luego del tratamiento a 1.200 °C.

Referencias

Bell, J. L.; Driemeyer, P.E.; and Kriven, W. M. (2009). Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers: Part I-Cs-Based Geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 1–8. DOI:10.1111/j.1551-2916.2008.02790.x

Ben Haha, M.; Le Saout, G.; Winnefeld, F.; and Lothenbach, B. (2011). Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research*, 41, 301–310.

Bernal, S.A.; Rodriguez, E.D.; Mejía de Gutierrez, R.; Gordillo, M.; and Provis, J. L. (2011a). Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *Journal of Materials Science*, 46, 5477–5486. DOI:10.1007/s10853-011-5490-z

Bernal, S.A.; Rodríguez, E.D.; Mejía de Gutierrez, R.; Provis, J.L., and Delvasto, S. (2011b). Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash. *Waste and Biomass Valorization*, 3, 99–108. DOI:10.1007/s12649-011-9093-3

Bernal, S.A; Bejarano, J.; Garzón, C.; Mejía de Gutierrez, R.; Delvasto, S.; and Rodriguez, E. (2012). Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 43, 1919-1928

Duxon, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A., and Deventer, J. S. J. (2006). Geopolymertechnology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42, 2917–2933. DOI:10.1007/s10853-006-0637-z

- Duxon, P.; Lukey, G. C.; Separovic, F.; and Van Deventer, J. S. J. (2005). Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 832–839. DOI:10.1021/ie0494216
- Fernández-Jiménez, A.; Pastor, J. Y.; Martín, A.; and Palomo, A. (2010). High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement. *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 3411–3417. DOI:10.1111/j.1551-2916.2010.03887.x
- HE, P.; Jia, D.; Lin, T.; Wang, M.; and Zhou, Y. (2010). Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites. *Ceramics International*, 36, 1447–1453. DOI:10.1016/j.ceramint.2010.02.012
- Kamseu, E.; Rizzuti, A.; Leonelli, C.; and Perera, D. (2010). Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition. *Journal of Materials Science*, 45, 1715–1724. DOI:10.1007/s10853-009-4108-1.
- Kong, D. L. Y.; Sanjayan, C. J. G.; and Sagoe-Crentsil, K. (2008). Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *Journal of Materials Science*, 824–831. DOI:10.1007/s10853-007-2205-6
- Rodríguez, E. D. (2009). Efecto de las relaciones SiO₂/Al₂O₃ y Na₂O/SiO₂ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en metacaolín. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 49, 30-40.
- Temuujin, J.; Rickard, W.; Lee, M.; and Van Riessen, A. (2011). Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 1399–1404. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.063
- Tie-Song, L. I. N.; De-Chang, J. I. A.; Pei-gang, H. E.; and Mei-rong, W. (2009). Thermal-mechanical properties of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites subjected to thermal load. *J. Cent. South Univ. Technol*, 16, 0881–0886 DOI:10.1007/s11771
- Xu, H., and Van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59, 247–266. DOI:10.1016/S0301-7516(99)00074-5
- Zivica, V. (2006). Effectiveness of new silica fume alkali activator. *Cement and Concrete Composites*, 28, 21–25. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2005.07.004