

Propiedades y durabilidad de los cementos adicionados con metacaolín

Properties and durability of metakaolin blended cements

Salah A. Abo-El-Enein^(*), Rafik Abbas^(**) y El-Sayed Ezzat^(***)

Recepción/Received: 11-II-2009
Aceptación/Accepted: 9-XI-2009
Publicado online/Online publishing: 11-VIII-2010

RESUMEN

El presente trabajo evalúa el comportamiento puzolánico de metacaolín (MK), producto de la calcinación a distintas temperaturas de dos tipos de caolín local de composiciones químicas diferentes, al incorporarse al cemento en diferentes proporciones. Se preparó un cemento adicionado mediante la mezcla en seco de cemento Portland ordinario (OPC) y metacaolín (MK), a los que se añadió la cantidad óptima de agua para obtener una pasta de la consistencia deseada. Las probetas se curaron a una HR del 100% durante 24 horas, sumergiéndose posteriormente en agua durante 3, 7, 28, 90 o 180 días. A cada tiempo de ensayo se controló el grado de hidratación de las pastas endurecidas y se comprobó la resistencia a la compresión de las probetas cúbicas a las edades de curado establecidas. Los resultados obtenidos indican que la temperatura más adecuada para la calcinación del caolín es de 700 °C y que el porcentaje óptimo de éste en la mezcla se encuentra entre el 25 y el 30%. Las fases que componen los productos resultantes de la hidratación se identificaron mediante ATD a distintas edades de curado. Se estableció la durabilidad del OPC puro y de las mezclas de OPC-MK en disoluciones de NaCl al 3% y MgSO₄ al 5% tras 30, 90 y 180 días de inmersión. Se concluyó que las pastas de OPC-MK muestran una elevada resistencia al ataque del ion cloruro.

Palabras clave: cemento con adiciones, metacaolín, resistencia, durabilidad, microestructura.

SUMMARY

This paper evaluates the optimal calcination temperature and replacement ratio to ensure high metakaolin (MK) pozzolanicity in blended cement. The MK used was prepared by firing two types of local at temperatures ranging from 700 to 850 °C. Dry blends of ordinary Portland cement (OPC) and varying proportions of MK were mixed with the amount of water required to ensure optimal consistency of the resulting pastes. The specimens were cured at 100% RH for 24 h and then immersed in water for 3, 7, 28, 90 or 180 days. At each test time, the degree of hydration and compressive strength of the hardened cement pastes were measured. The findings showed that the most suitable calcination temperature to obtain metakaolin is 700 °C, while the optimal replacement ratio ranges from 25 to 30%. DTA was used to determine the phases comprising the hydration products forming at the ages studied. Pure OPC and OPC-MK specimens were immersed in 3% NaCl and 5% MgSO₄ solutions for 30, 90 and 180 days to measure their durability. The OPC-MK pastes immersed in the 3% NaCl solution were observed to be highly resistant to chloride attack.

Keywords: blended cement, metakaolin, strength, durability, microstructure.

^(*) Ein Shams University (Cairo, Egypt).
^(**) Alexandria University (Alexandria, Egypt).
^(***) Suez Cement Company (Suez, Egypt).

1. INTRODUCCIÓN

Existen varios tipos de cemento Portland con características distintas, que se clasifican principalmente en función de la evolución del calor (es decir, la temperatura que alcanzan y la velocidad a la que lo hacen) durante la hidratación, así como de la resistencia de la pasta ante los ataques químicos. Las características de cada mezcla de cemento dependen de las propiedades de sus principales fases, del contenido en yeso y de la superficie específica del cemento.

La preocupación por el impacto en el medio ambiente de las emisiones de CO₂ asociadas a la fabricación de cemento, junto con el elevado coste de dicho proceso, han dado lugar a la búsqueda de formas de reducir el consumo de cemento a través de la incorporación de materiales sustitutos en el producto final. Estos materiales son sólidos finamente molidos que reemplazan parte del cemento empleado en la elaboración del hormigón. Reaccionan químicamente con el cemento durante el proceso de hidratación, modificando la microestructura de la pasta (1). Además de su impacto favorable sobre el medio ambiente, estos materiales cementantes pueden mejorar la trabajabilidad, las propiedades mecánicas y la durabilidad del hormigón. Pueden presentar reactividad puzolánica, reactividad hidráulica latente o una combinación de ambas. Las puzolanas pueden ser naturales o de origen industrial. El metacaolín (MK) es un material cementante que ni es un subproducto industrial ni existe de forma natural, sino que se obtiene mediante el tratamiento térmico del caolín, un mineral que existe en la naturaleza. Se fabrica específicamente para mezclas cementantes de composición variable. El caolín consta de capas alternativas de sílice y alúmina. Esta estructura cristalina laminar, eléctricamente neutra y común a los minerales arcillosos, da lugar a partículas muy finas y permite que éstas se desplacen fácilmente las unas sobre las otras. A esta estructura debe el material sus propiedades físicas más características: la suavidad, el tacto jabonoso y la facilidad de exfoliación (2). *La caolinita*, denominación mineralógica del silicato de aluminio hidratado, es el principal componente del caolín (40-70%) (3).

En condiciones ambientales normales, el caolín es bastante estable. Sin embargo, la activación térmica en una atmósfera de aire (a 650-900 °C) da lugar, mediante la deshidroxilación, a la descomposición total o parcial de la estructura cristalina, creando una fase de transición (fase amorfa) de elevada reactividad (4-5). Este tratamiento térmico (calcinación) descompone la estructura del caolín de forma que las capas de alúmina y sílice pierden su orden estructural de largo alcance, conduciendo a la formación del metacaolín (MK). Este material puzolánico amorfo presenta propiedades hidráulicas latentes que permiten su utilización como adición al cemento.

1. INTRODUCTION

A number of types of Portland cement are currently available. Their classification is based on the rate and extent of heat released during hydration as well as paste resistance to chemical attack. The characteristics of each type of cement depend on the properties of the major phases, the gypsum content and Blaine fineness.

Concerns around the high environmental and economic costs of cement manufacture have led to a search for ways to reduce its consumption by replacing the cement used to make concrete with other finely ground solid materials. When they react with hydrating cement, these materials modify the microstructure of the resulting paste (1). In addition to their lower environmental impact, such cementitious materials may improve concrete workability, mechanical properties and durability. They may exhibit pozzolanicity, latent hydraulicity or both. Pozzolans may have a natural or an industrial origin. Neither an industrial by-product nor a natural mineral, metakaolin (MK) is the result of thermally treating kaolin, a mineral found in nature, and is specifically manufactured as a partial replacement for cement, in varying proportions. Kaolin consists of alternating layers of silica and alumina. Its neutral crystalline structure, common to clay minerals, comprises very fine particles that readily slide over one another, giving rise to characteristic properties such as a soft, soapy touch and easy cleavage (2). Kaolinite is the mineralogical term for hydrated aluminum silicate, which is the primary constituent of kaolin (40-70%) (3).

At ambient temperature, kaolin is a stable compound. Thermal activation (at 650-900 °C) in air, however, prompts its dehydroxylation, the breakdown or partial breakdown of its crystalline structure and consequently the formation of a highly reactive amorphous phase (4-5). In other words, calcination ruptures the long-range order of the alumina and silica layers, yielding metakaolin (MK), an amorphous pozzolan with certain latent hydraulic properties that make it suitable for use as a cementitious material.

La transformación térmica de la caolinita ha sido objeto de gran número de estudios, en los que se afirma que los parámetros del tratamiento térmico como la temperatura, la velocidad y tiempo de calentamiento, así como los parámetros del enfriamiento al final del ciclo de producción, influyen de manera significativa en el proceso de deshidroxilación (6-8). En la literatura se describen reacciones puzolánicas en las que el hidróxido cálcico procedente de la hidratación del cemento Portland se consume en la formación del gel C-S-H y de productos cristalinos, produciendo un efecto de microllenado y provocando el refinamiento de la estructura porosa de la matriz (9-10). Cuando el MK reacciona con el hidróxido cálcico, se forman los productos cementantes. Se ha afirmado que las fases hidratadas más importantes son la estratlingita (C_2ASH_8) y el gel C-S-H (11). Según otros autores (12-13), tanto el C_4AH_{13} como el C_2ASH_8 y el gel C-S-H se forman a 20 °C. A una temperatura de curado superior (condiciones hidrotérmicas), se ha detectado la formación de una fase cúbica hidratada, el hidrogranate (C_3AH_6), además de las fases hexagonales hidratadas C_2ASH_8 y C_4AH_{13} (13-15). También se ha identificado hidrogranate a temperatura ambiente en mezclas con un contenido menor de cal (16). Las fases de hidratación del metacaolín, resultantes de su reacción con productos de la hidratación del cemento, están relacionadas con la relación MK/cal, la temperatura (17) y la presencia de distintos activadores (18).

En el presente trabajo se hizo un seguimiento durante periodos de hasta 180 días de las propiedades mecánicas y las principales características de hidratación de las pastas endurecidas, que constaban de cemento Portland adicionado con arcillas locales calcinadas como puzolana artificial. Se emplearon dos metacaolines derivados de caolines locales. La resistencia al ataque químico de las pastas endurecidas se estudió en distintos medios agresivos. Este trabajo forma parte de una investigación más amplia que pretende aprovechar los caolines locales para la elaboración del hormigón.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Para el estudio se analizaron distintos tipos de arcillas locales recogidas en cuatro puntos distintos de Ain Soukhna (Egipto). Basándose en su composición química, sólo se seleccionaron finalmente dos tipos que presentaban composiciones químicas diferentes, según se muestra en la Tabla 1. La primera procedía de la zona de Hagoul (arcilla caolinita, ***KH***) y la segunda se denominó arena caolínica (**KS**). En la tabla 1 se expone asimismo la composición química del cemento Portland ordinario empleado en el presente estudio, fabricado por la Suez Cement Company. Los contenidos de C_3S , C_2S , C_3A

The thermal transformation of kaolinite has been widely researched. Dehydroxylation has been reported to be significantly impacted by calcination parameters such as temperature, heat ramping and time, as well as post-calcination cooling conditions (6-8). According to the literature, in the pozzolanic reaction calcium hydroxide from Portland cement hydration is taken up to form more C-S-H gel as well as crystalline products that serve as micro-fill, with the concomitant refinement of the matrix pore structure (9-10). The reaction between MK and calcium hydroxide yields cementitious products. Strätlingite (C_2ASH_8) and C-S-H gel have been reported to be the most voluminous phases formed (11). Other authors (12-13) have observed the formation of C_4AH_{13} in addition to C_2ASH_8 and C-S-H gel at 20 °C. At higher curing temperatures, hydrogarnet (C_3AH_6), a cubic hydrated phase, has been detected along with the hexagonal phases C_2ASH_8 and C_4AH_{13} (13-15). This mineral was also identified at ambient temperature in blends with a lower lime content (16). The hydration phases resulting from the reaction between metakaolin and cement hydration products depend on the MK/lime ratio, temperature (17) and the presence of activators (18).

In this study, the mechanical properties and main hydration characteristics of hardened blended cement pastes containing Portland cement and local burnt clays as pozzolanic additions were monitored for periods of up to 180 days. The two metakaolins used were prepared from local kaolins. The hardened pastes were immersed in aggressive media to explore their durability. This study forms part of broader research on the use of local kaolins in concrete technology.

2. EXPERIMENTAL PROGRAM

2.1. Materials

Several types of local clays, taken from four locations at El-Ein El-Sokhna, Egypt, were examined in this study. Only two of these clays were chosen, on the grounds of the differences in their chemical compositions (Table 1). One was taken from the Hagoul area (kaolinite clay, KH), while the other was a sandy kaolin (KS). The chemical composition of the ordinary Portland cement used in the current study, produced by Suez Cement Company, is also given in Table 1. The C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF contents in CEM I cement, calculated using Bogue equations, were 56.5%, 18.2%, 5.2% and 12.2%,

y C₄AF del cemento CEM I obtenidos mediante el cálculo de Bogue fueron de 56,5, 18,2, 5,2 y 12,2%, respectivamente, siendo la superficie específica de 315 m²/kg.

2.2. Optimización de la temperatura de calcinación y de la composición de la mezcla

Se trataron ambos tipos de caolín térmicamente a cuatro temperaturas distintas (700, 750, 800 y 850 °C) durante 4 horas. Tras un premolido en un molino de bolas durante 60 minutos, las partículas más gruesas se eliminaron mediante cribado con un cedazo de 90 µm. La superficie específica del MK resultante fue similar a la del cemento (320 m²/kg). Con el fin de determinar la temperatura de calcinación idónea, se sustituyó un 30% del OPC por las arcillas calcinadas. Las pastas de cemento y metacaolín ya endurecidas se prepararon con la cantidad de agua necesaria para obtener una consistencia normal y se sometieron a ensayos de resistencia a la compresión y de cinética de hidratación a distintas edades de hidratación (1, 3, 7, 28, 90 y 180 días). Las pastas se curaron primero a una HR del 100% durante 24 horas antes de sumergirlas en agua hasta el momento de realizar los ensayos. De los resultados obtenidos se desprende que la temperatura óptima de calcinación se encuentra entre los 700 y los 750 °C.

respectively. Blaine fineness was calculated as 315 m²/kg.

2.2. Optimization of calcination temperature and mix composition

Both types of kaolin were thermally treated at four different temperatures (700, 750, 800 and 850 °C) for 4 h and then pre-ground in a ball mill for 60 min. The coarse particles were removed by screening on a 90-µm sieve to achieve a fineness value of 320 m²/kg, very similar to the value found for the cement. The most suitable calcination temperature was determined by blending the burnt clays with cement at a replacement ratio of 30%. The hardened blended cement pastes, prepared using the amount of water needed to attain standard consistency, were tested for compressive strength and hydration kinetics at 1, 3, 7, 28, 90 and 180 days. The cement paste specimens were cured at 100% RH for 24 h before immersion in water until the established test time. According to the findings, the optimal calcination temperature ranged from 700 to 750 °C.

Tabla 1 / Table 1
Composición química del OPC y de los caolines.
Chemical composition of OPC and kaolins.

Óxidos / Oxides (%)	OPC	KH	KS
CaO	64.16	2.48	1.83
SiO ₂	21.19	51.28	68.88
Al ₂ O ₃	4.51	21.4	12.02
Fe ₂ O ₃	4.00	9.36	6.96
MgO	2.25	1.75	1.24
SO ₃	2.67	2.9	0.16
K ₂ O	0.07	0.69	0.99
Na ₂ O	0.23	1.18	1.03
Cl-	0.01	0.67	0.74
L.O.I.	0.92	8.06	4.85

Las mezclas de cemento objeto del estudio se prepararon sustituyendo una parte de OPC por un 15, 25 o 30% de cada tipo de arcilla calcinada ("MKH" y "MKS") a 700 °C. Asimismo se determinó la composición óptima de la mezcla de cemento basándose en los resultados de los ensayos de resistencia a la compresión y de cinética de hidratación a distintas edades de hidratación (1, 3, 7, 28, 90 y 180 días).

The cement blends studied contained 15, 25 or 30% of one of the two types of burnt clay ("MKH" or "MKS"), prepared by calcination at 700 °C. The optimal blend composition was determined on the grounds of compressive strength and hydration kinetics at 1, 3, 7, 28, 90 and 180 days.

2.3. Métodos de medición de las propiedades físico-mecánicas

A cada edad de curado se sometieron a la prueba de compresión tres probetas cúbicas (25x25x25 mm) de las pastas endurecidas, considerando como valor final el

2.3. Physical-mechanical properties

Three cubic paste specimens (25x25x25 mm) were tested for compressive strength at each age studied. The value adopted in each case was the average of the three

promedio de los tres resultados. A fin de estudiar la cinética de la hidratación, ésta se detuvo a las edades establecidas. Se procedió a secar y moler las muestras y a medir en ellas el contenido de cal libre (% de CaO) de conformidad con los métodos ya descritos en una publicación anterior (19). La concentración de cal libre indica la intensidad de la reacción puzolánica del MK. Las fases de los productos resultantes de la hidratación se determinaron mediante análisis térmico diferencial (ATD).

2.4. Comportamiento en medios agresivos

La durabilidad de las pastas de cemento con MK se estudió mediante la inmersión de las muestras endurecidas (curadas en agua del grifo durante 28 días) en medios agresivos (disoluciones de NaCl al 3% y de MgSO₄ al 5%) durante 30, 90 y 180 días. Las muestras se sometieron a ensayos para determinar sus propiedades mecánicas tras la inmersión en estos medios agresivos. Los resultados obtenidos se compararon a los obtenidos para las pastas endurecidas sumergidas en agua del grifo (referencia). También se estudió por ATD la modificación de la proporción de las fases producida tras 30, 90 y 180 días de inmersión en las disoluciones de NaCl al 3% y de Na₂SO₄ al 5%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Efecto de la temperatura de calcinación

En las Figuras 1 y 2 se ve la resistencia desarrollada por el OPC y por las pastas compuestas por un 70% de OPC y un 30% de arcilla calcinada —obtenida mediante la calcinación del MKH y el MKS a distintas temperaturas—. Durante los primeros 28 días de curado en agua, la evolución de la resistencia a la compresión de las pastas de OPC con MKH preparado a todas las temperaturas de calcinación resultó ser similar a la de las pastas de OPC puro. A edades mayores, la resistencia de las pastas de OPC-MKH fue inferior a la de las pastas de OPC. Entre las pastas con mezcla, las que presentaron mayores valores de resistencia eran las que contenían MK procedente de la calcinación a 700 y 850 °C. Puede verse en la Figura 2 que, aunque la evolución de la resistencia a la compresión de las mezclas de OPC-MKS fue bastante buena, los valores observados fueron inferiores a los de las pastas de OPC, a todas las temperaturas de calcinación. Por lo general, puede afirmarse que la temperatura óptima de calcinación es de 700 °C, temperatura a la que se obtienen resultados de resistencia aceptables para ambos tipos de arcillas calcinadas.

Los resultados del contenido de cal libre en las pastas endurecidas de OPC se comparan con los de OPC con un 30% de MKH y MKS en las Figuras 3 y 4, respectivamente. El contenido de cal libre en las pastas de OPC aumenta

test results. Hydration kinetics were studied in the dried ground samples obtained after halting hydration at each time interval. The free lime content (CaO, %) found according to methods described in an earlier publication (19) was the parameter used, for it provides an indication of MK pozzolanicity. The phases present in the hydration products forming were identified with differential thermal analysis (DTA).

2.4. Performance under aggressive attack

Blended cement paste durability was studied by submerging the hardened specimens (cured in tap water for 28 days) in aggressive media (3% NaCl and 5% MgSO₄) for up to 180 days. After immersion, the specimens were tested for mechanical strength and the findings were compared to the results obtained for hardened pastes immersed in tap water (control). The changes in phase proportions during chemical attack (3% NaCl and 5% Na₂SO₄) were also analyzed with DTA after 180 days of immersion.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of calcination temperature

Figures 1 and 2 show strength development in pure OPC and blended cement pastes containing 70% OPC and 30% MK obtained by firing KH and KS at different temperatures. The graphs for 28-day water-cured OPC-MKH specimens showed that the compressive strength values at all the calcination temperatures were similar to the findings for 28-day OPC specimens. At later ages, while strength was consistently lower in the OPC-MKH than in the OPC pastes, the specimens containing MKH prepared at 700 and 850 °C exhibited higher values than the other blended cement samples. OPC-MKS compressive strength, shown in Figure 2, developed reasonably well, although the values were lower than the findings for OPC pastes at all calcination temperatures. As a rule, the optimal calcination temperature was found to be 700 °C, which yielded acceptable strength values for both types of burnt clays.

The free lime contents in the hardened OPC and OPC – burnt clay (70/30) pastes are shown in Figures 3 and 4 for MKH and MKS, respectively. The free lime content in the OPC pastes grew steadily through the end of the

de forma continuada hasta el final del ensayo a los 180 días. En cambio, el contenido de cal libre de las pastas de OPC con un 30% de arcilla calcinada muestra un claro aumento inicial durante las primeras edades de hidratación (3-7 días) y un descenso neto a las edades de hidratación posteriores. El aumento inicial del contenido de cal libre indica que la cantidad de este compuesto procedente de la hidratación del OPC fue superior a la cantidad consumida por la reacción puzolánica provocada por la arcilla calcinada (MK).

trial. By contrast, the free lime content in the OPC – burnt clay (70/30) pastes exhibited a net increase in the first few days of hydration (3-7 days), but a net decrease thereafter. The initial increase in the free lime content was an indication that more free lime was released by OPC hydration than was taken up in the pozzolanic reaction between the hydration products and the burnt clay (MK).

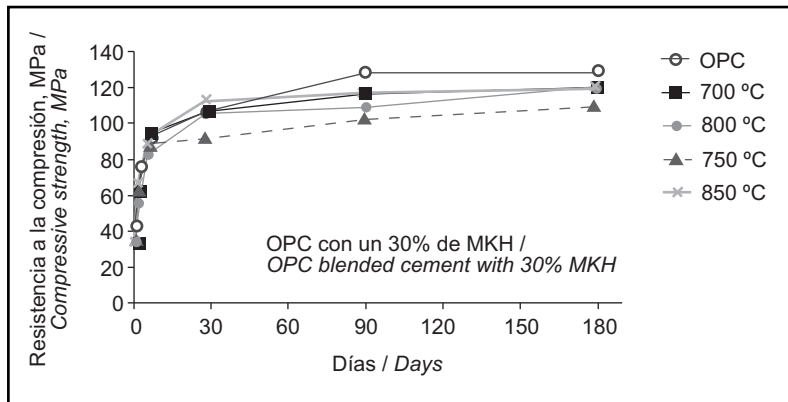


Figura 1. Resistencia a la compresión de pastas de OPC y de OPC con 30% de MKH a distintas edades de curado y temperaturas de calcinación.
 Figure 1. Compressive strength at different curing ages of OPC and 70% OPC - 30% MKH pastes at different calcinations temperatures.

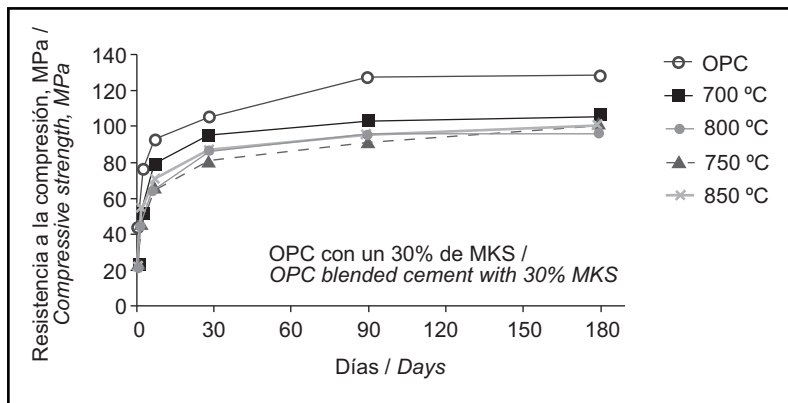


Figura 2. Resistencia a la compresión de pastas de OPC y de OPC con 30% de MKS a distintas edades de curado y temperaturas de calcinación.
 Figure 2. Compressive strength at different curing ages of OPC and 70% OPC - 30% MKS pastes at different calcinations temperatures.

A edades de hidratación mayores, sin embargo, la activación puzolánica del MK da lugar a un notable consumo de cal libre, provocando un descenso neto de su contenido; es decir, a las edades de hidratación posteriores, el consumo de cal libre por parte del MK es superior a la cantidad de cal libre liberada por la hidratación del OPC. El hecho de que se observaran valores inferiores de cal libre en las pastas con MK calcinado a 700-750 °C indica que la máxima actividad puzolánica se produce en

At later hydration ages, however, the pozzolanic reaction consumed large amounts of free lime, leading to a net decrease in the concentration of this compound: i.e., more free lime was taken up by MK than was released by OPC hydration. The lower free lime content values obtained for the blended cement pastes containing MK fired at 700-750 °C stand as proof that the pozzolanic activity was highest in that temperature range. The compressive strength and free lime content findings also

metacaolines calcinados en este rango de temperaturas. Los resultados de la resistencia a la compresión y de los contenidos de cal libre indican asimismo que el MK producido mediante la calcinación del MKH es más reactivo que el producido mediante la calcinación del MKS, que tiene un contenido relativamente elevado de sílice.

3.2. Efecto de la composición de la mezcla

Las Figuras 5 y 6 muestran la evolución de la resistencia a la compresión a distintas edades de curado de las pastas puzolánicas —con un 15, 25 y 30% de MK obtenido mediante la calcinación de MKH y MKS a 700 °C— ya endurecidas. Parece existir un aumento continuado de la resistencia a la compresión a medida que aumenta la edad de hidratación. Esto se debe a la formación inicial y posterior acumulación de productos resultantes de la hidratación en el sistema poroso de las pastas endurecidas, que actúan como elementos conglomerantes entre los granos de cemento parcialmente hidratados, reduciendo la porosidad total. Estos dos factores actúan en un mismo sentido y dan lugar finalmente a un aumento continuado de la resistencia a la compresión a medida que aumenta la edad de hidratación.

showed that the metakaolin produced by burning KH was more reactive than the MK obtained by burning KS, due to the higher alumina content in MKH than in the more silica-rich MKS.

3.2. Effect of mix composition

Figures 5 and 6 show compressive strength vs curing age of the hardened pozzolanic cement pastes containing 15, 25 and 30% MKH and MKS obtained by burning the respective kaolin at 700 °C. Compressive strength rose steadily with hydration age, due to the initial formation and subsequent accumulation of hydration products in the pore system of the hardened pastes. In addition to reducing total porosity, these hydrates act as binding centres between partially hydrated cement grains. These two factors move in the same direction, ultimately driving a sustained rise in compressive strength with hydration age.

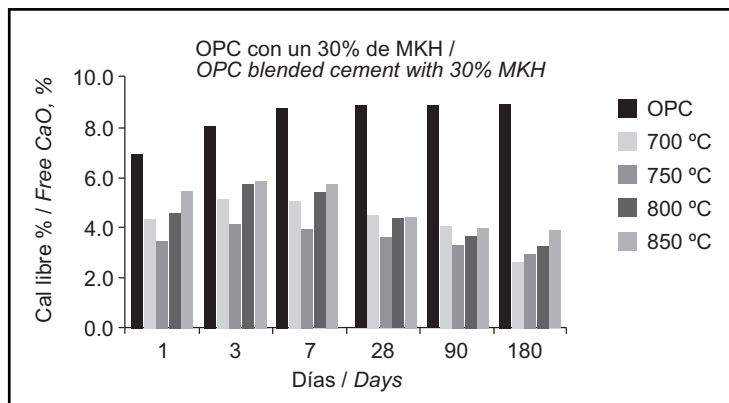


Figura 3. Contenido de cal libre (% de CaO) en pastas de OPC y de OPC con 30% de MKH a distintas temperaturas de calcinación.
 Figure 3. Free lime content (CaO%) of OPC and 70% OPC - 30% MKH pastes at different calcinations temperatures.

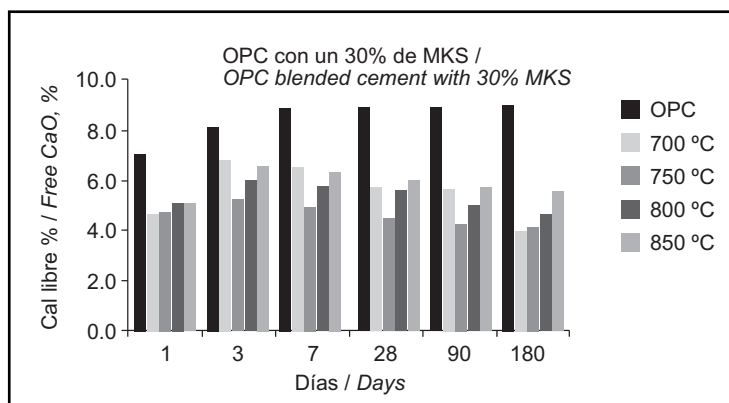


Figura 4. Contenido de cal libre (% de CaO) en pastas de OPC y de OPC con 30% de MKS a distintas temperaturas de calcinación.
 Figure 4. Free lime content (CaO%) of OPC and 70% OPC - 30% MKS pastes at different calcinations temperatures.

Además, los valores de resistencia de las pastas puzolánicas que contienen MK obtenido mediante la calcinación de MKH a 700 °C son ligeramente superiores a los de las pastas que contienen MK obtenido mediante la calcinación de MKS. Esto se debe a la mayor reactividad puzolánica del MKH, según se describe en el presente trabajo. Este fenómeno se aprecia mejor en las primeras edades de hidratación.

Moreover, in the pozzolanic pastes obtained at a calcination temperature of 700 °C, MKH exhibited higher strength values than MKS due to its higher pozzolanicity, as reported hereunder. This difference was particularly visible at the early ages.

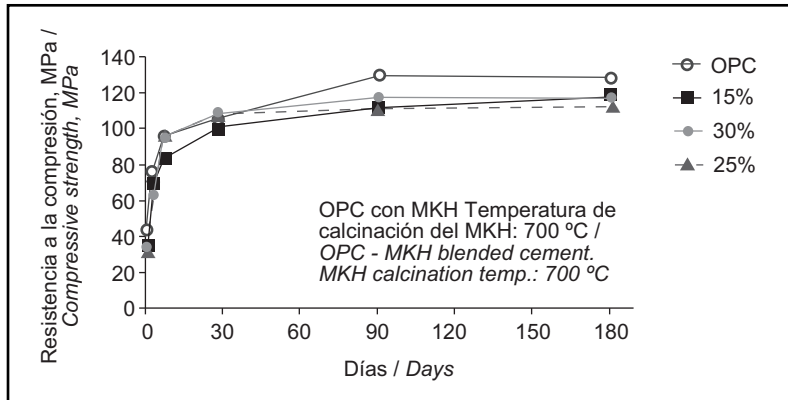


Figura 5. Resistencia a la compresión del OPC y de mezclas de OPC con 15%, 25% y 30% de MKH a distintas edades de curado.
 Figure 5. Compressive strength of OPC and blends of OPC with 15, 25 and 30% MKH pastes at different curing ages.

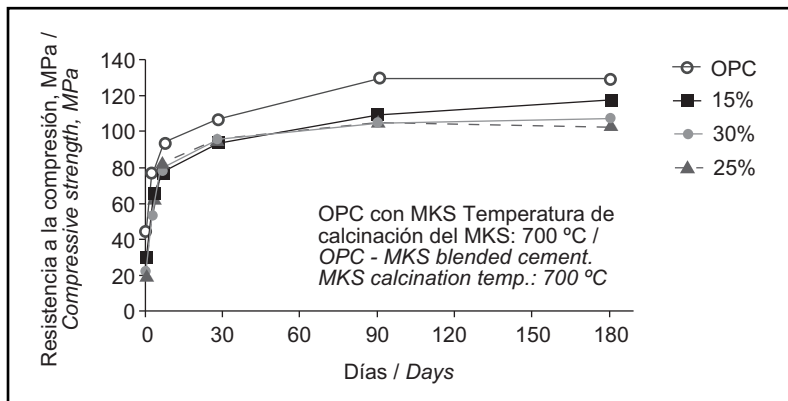


Figura 6. Resistencia a la compresión del OPC y de mezclas de OPC con 15%, 25% y 30% de MKS a distintas edades de curado.
 Figure 6. Compressive strength of OPC and blends of OPC with 15, 25 and 30% MKS pastes at different curing ages.

Como puede verse de los gráficos de las Figuras 7 y 8 y su comparación con los de las Figuras 3 y 4, la evolución del contenido de cal libre de las pastas de OPC-MKH y MKS con el 15, 25 y 30% de MK obtenido de la calcinación a 700 °C es similar a la observada en las pastas con MK preparado a distintas temperaturas de calcinación, con un aumento inicial neto del contenido de cal libre en las primeras edades de hidratación y un descenso neto de dicho contenido en edades de hidratación posteriores. La pasta puzolánica elaborada con el mayor contenido de MK presenta los valores menores de cal libre a todas las edades de hidratación, debido al mayor consumo de cal libre por parte de la reacción puzolánica correspondiente. A la vista de los resultados relativos a la resistencia a

The graphs in Figures 7 and 8 show that the variation in free lime content in the OPC-MKH and OPC-MKS blends (containing MK fired at 700 °C) with 15, 25 and 30% replacement ratios was similar to the variation observed for the blended cements prepared at different calcination temperatures. In other words, the initial rise in free lime concentration was followed by a net decline in CaO content at later ages, as noted earlier. The pozzolanic cement paste with the highest replacement ratio obviously had lower free lime content values at all hydration ages due to the greater proportion of free lime taken up by the MK-mediated pozzolanic reaction. On the grounds of compressive strength and free lime content findings, the ideal

la compresión y al contenido de cal libre, tanto en el caso del MKH como en el del MKS, el porcentaje de reemplazo adecuado es de un 25% o un 30%.

replacement ratio for both MKH and MKS was found to be 25 to 30%.

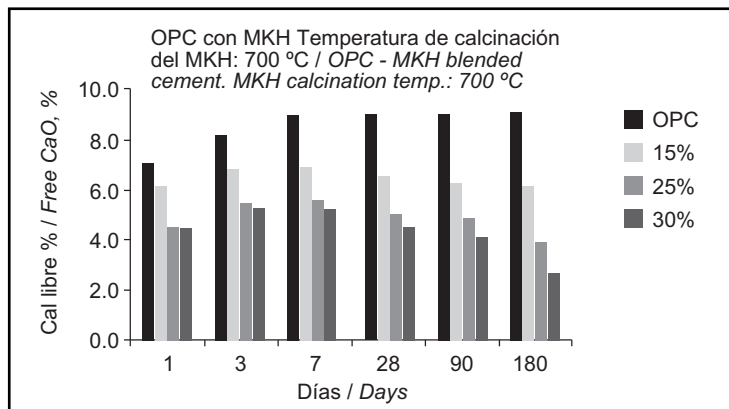


Figura 7. Contenido de cal libre (% de CaO) en el OPC y en las mezclas de OPC con 15%, 25% y 30% de MKH (700 °C).
Figure 7. Free lime content (CaO%) of OPC and blends of OPC with 15, 25 and 30% MKH (700 °C) pastes.

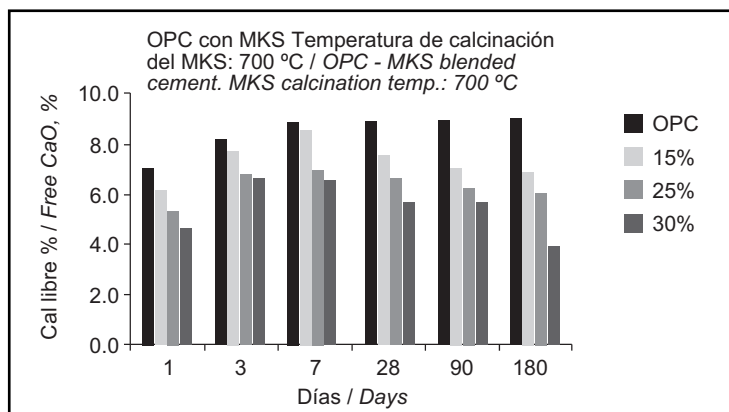


Figura 8. Contenido de cal libre (% de CaO) en el OPC y en las mezclas de OPC con 15%, 25% y 30% de MKS (700 °C).
Figure 8. Free lime content (CaO%) of OPC and blends of OPC with 15, 25 and 30% MKS (700 °C) pastes.

3.3. Fases de los hidratos resultantes

Las Figuras 9 y 10 muestran los resultados del ATD realizado tras la hidratación durante 1, 7, 90 o 180 días de las pastas endurecidas de OPC (70%) y MKH o MKS (30%), respectivamente, procedentes de una calcinación a 700 °C. Dichos ATD presentan seis señales endotérmicas de 70 a 110 °C, 120 a 210 °C, 270 a 310 °C, 380 a 420 °C, 470 a 510 °C y 580 a 620 °C, así como una exotérmica de 850 a 900 °C aproximadamente. La primera señal endotérmica, a los 70-110 °C, se ha asignado a la pérdida del agua absorbida e intercalada entre las capas y a la pérdida de agua de la etringita ($C_6AS_3H_{32}$). El segundo pico endotérmico, a los 120-210 °C, se atribuye a la deshidratación de silicato de calcio hidratado (C-S-H) con distintos grados de cristalinidad. El aumento en la intensidad de este pico endotérmico entre el primer día y el fin del periodo de hidratación a los 180 días se

3.3. Constituent phases in the hydrates formed

Figures 9 and 10 reproduce the DTA thermograms for the 1-, 7-, 90- and 180-day hardened blended cement (70/30) pastes containing OPC and MKH or MKS, respectively, obtained by firing at 700 °C. Six endothermic signals were identified, at 70-110, 120-210, 270-310, 380-420, 470-510 and 580-620 °C, along with one exothermic signal at around 850-900 °C. The first endothermic peak, at 70-110 °C, was attributed to the loss of absorbed and interstitial water and the loss of the water in ettringite ($C_6AS_3H_{32}$). The second signal, located at 120-210 °C, was attributed to the dehydration of calcium silicate hydrate (C-S-H) with different degrees of crystallinity; the intensity of this signal grew with increasing age due to the accumulation of C-S-H phases with hydration time. The third endothermic peak, at 270-310 °C, reflected the decomposition of tetracalcium

debe a la acumulación de fases de C-S-H a medida que aumenta la edad de hidratación. El tercer pico endotérmico, a los 270-310 °C, se asigna a la descomposición del aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}) y el cuarto, a los 380-420 °C, a la descomposición del hidrogarnate (C_3AH_6). La quinta señal endotérmica, a los 470-510 °C, se atribuye a la descomposición del hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$). Esta señal presenta un aumento inicial entre los días 1 y 7 y un posterior descenso entre los días 90 y 180, lo que confirma los resultados de contenido de cal libre y de resistencia a la compresión observados anteriormente en el presente estudio. El último pico endotérmico, a los 700-800 °C, se asigna a la descomposición del carbonato cálcico ($CaCO_3$).

La señal exotérmica que se produce a los 850-900 °C se debe a la recristalización de la pseudowollastonita. Este pico exotérmico se atribuye al silicato de calcio hidratado que se forma como consecuencia de la reacción pozoalánica del metacaolín con la cal libre liberada por el cemento Portland. Los resultados del ATD obtenidos en el presente estudio concuerdan con los de Coman y McWhinnie (20) y Sha (21).

3.4. Comportamiento en medios agresivos

En la Tabla 2 se detallan los resultados de los ensayos de resistencia a la compresión tras la inmersión de las pastas de OPC y de OPC mezclado con 30% de MKH o MKS (procedentes de la calcinación de caolín a 700 °C) en disoluciones de NaCl al 3% y de $MgSO_4$ al 5% durante 30, 90 o 180 días. Dichos resultados se presentan de forma gráfica en las Figuras 11 y 12.

3.4.1. Resistencia a la compresión

La Tabla 2 presenta la resistencia a la compresión de las pastas de OPC y de OPC-MK tras su inmersión en disoluciones de NaCl al 3% y de $MgSO_4$ al 5% durante 30, 90 o 180 días. En las Figuras 11 y 12 se observa la variación de la resistencia en medios agresivos con respecto a la resistencia inicial (tras 28 días de curado) de las pastas de OPC y OPC-MK. La resistencia de la pasta de OPC sumergida en una disolución de NaCl aumentó, a los 90 días, en un 5,5% en relación con su resistencia inicial. Tras una inmersión más larga (180 días), el incremento fue menor. Por el contrario, en las pastas de OPC-MKH y OPC-MKS la resistencia aumentó progresivamente hasta los 180 días, alcanzando un incremento de un 9,9% y un 12,3%, respectivamente. Sin embargo, el valor de la resistencia a la compresión de la mezcla con MKH fue superior al correspondiente a la mezcla con MKS.

aluminate hydrate (C_4AH_{13}), while the fourth, at 380-420 °C, was due to the decomposition of hydrogarnet (C_3AH_6). The fifth endothermal signal, located at 470-510 °C, was attributed to the decomposition of calcium hydroxide (CH). Its intensity grew initially, from day 1 to day 7 and later declined between day 90 and day 180, confirming the free lime content and compressive strength patterns reported earlier in this paper. The final endothermal peak, at 700-800 °C, was associated with the decomposition of calcium carbonate ($CaCO_3$).

The exothermal signal at 850-900 °C reflected the recrystallization of the pseudo-wollastonite phase. It is characteristic of the hydrated calcium silicate forming as a result of the pozzolanic reaction between the metakaolin and the free lime released by the Portland cement fraction. The DTA findings for the hydrates formed concurred with the data reported by Colman and McWhinnie (20) and Sha (21).

3.4. Performance under aggressive attack

The compressive strength values and alterations in constituent phases in pure OPC and (70/30) OPC-MK (obtained by firing KH or KS at 700 °C) found after immersion in 3% NaCl and 5% $MgSO_4$ for up to 180 days are listed in Table 2 and shown graphically in Figures 11 and 12.

3.4.1. Compressive strength

Table 2 gives the compressive strength for pure OPC and OPC-MK blended pastes after immersion in 3% NaCl and 5% $MgSO_4$ for 30, 90 and 180 days. The percentage change in strength after aggressive attack compared to initial strength in 28-day water-cured specimens is shown in Figures 11 and 12. While the 90-day strength of OPC specimens in the NaCl solution rose to 5.5% over the initial strength, this percentage subsequently tapered (after 180 days). By contrast, strength grew continually in both OPC-MKH and OPC-MKS pastes, with percentage gains of 9.9 and 12.3%, respectively, after 180 days. MKH consistently exhibited higher absolute strength values than MKS throughout the trial.

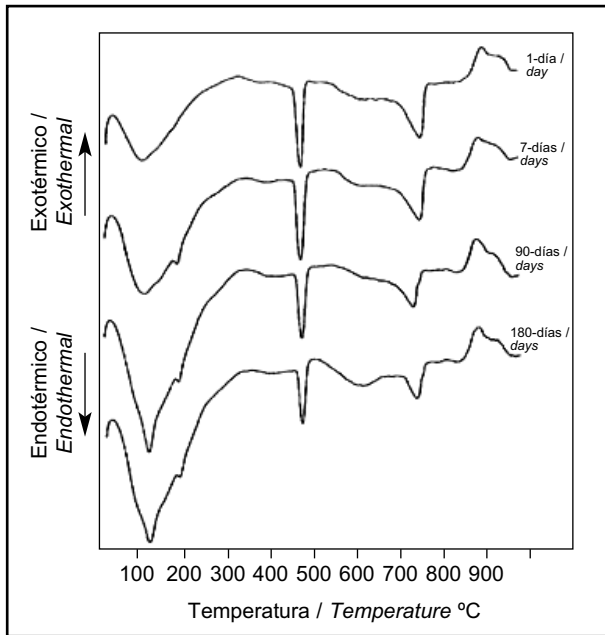


Figura 9. Resultados del ATD de pastas de OPC con 30% de MKH (700 °C) a distintas edades de curado.
Figure 9. DTA patterns of 70% OPC - 30% MKH pastes (700°C) at different curing ages.

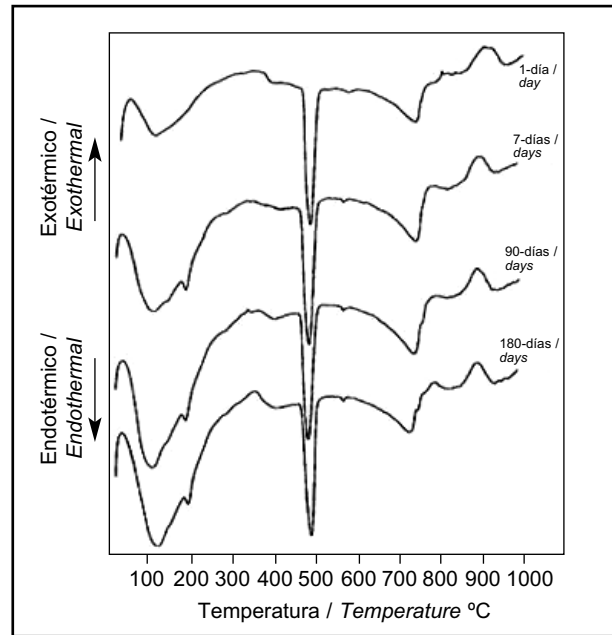


Figura 10. Resultados del ATD de pastas de OPC con 30% de MKS (700 °C) a distintas edades de curado.
Figure 10. DTA patterns of 70% OPC - 30% MKS pastes (700°C) at different curing ages.

La resistencia a la compresión de las pastas de OPC sumergidas en una disolución de $MgSO_4$ al 5% disminuyó a partir de los 30 días, observándose un descenso a los 180 días del 8,8% con respecto a su resistencia inicial. Las pastas de OPC-MKH sumergidas en una disolución de $MgSO_4$ presentaron asimismo una disminución de la resistencia en comparación con su resistencia inicial, en este caso, del 10,2% tras 180 días de inmersión. A pesar de la mayor disminución de la resistencia de las pastas de OPC-MKH que la de las pastas de OPC, su resistencia a la compresión a los 180 días es parecida, como puede verse en la tabla 2. La resistencia a la compresión de las pastas de OPC-MKS presentó una tendencia similar, aunque con una disminución de la resistencia más acusada que en las pastas de OPC y de OPC-MKH, más concretamente, de un 19,4% respecto a su valor inicial tras 180 días de inmersión en la disolución de $MgSO_4$. De acuerdo con estos resultados, la adición de MKH y MKS no contribuyó a mejorar el comportamiento del OPC frente al ataque del sulfato. Dicha observación puede estar relacionada con la presencia de Mg, que provoca la descalcificación del gel C-S-H primario y secundario y su transformación en gel M-S-H, posibilidad que concuerda bien con los resultados publicados por Lee y otros (22). No obstante, las pastas de OPC-MKH resultaron ser más resistentes al sulfato que las de OPC-MKS. Además, la incorporación de MKH y MKS aumentó la resistencia del OPC al cloruro gracias a la reducción del volumen de los poros capilares provocada por la formación de fases hidratadas secundarias procedentes de la reacción puzolánica, que impide la difusión de los iones cloruro.

The strength of pure OPC specimens immersed in 5% $MgSO_4$ declined steadily after 30 days, dipping by 8.8% compared to the initial strength after 180 days. The OPC-MKH pastes in $MgSO_4$ also exhibited a decline in strength, falling by 10.2% after 180 days. Although strength declined more steeply in OPC-MKH than in pure pastes, in absolute values their 180-day strength was similar, as Table 2 shows. Compressive strength followed a similar pattern in OPC-MKS pastes, although the decrease was sharper than in the pure OPC and OPC-MKH pastes: 19.4% after 180 days in the $MgSO_4$ solution. According to these findings, the addition of MKH or MKS failed to improve OPC resistance to sulfate attack. This may be associated with the presence of Mg, which prompts the decalcification of primary and secondary C-S-H gels and their conversion into M-S-H gel, a possibility that concurs with findings reported by Lee et al. (22). In any event, OPC-MKH performed better than OPC-MKS under sulfate attack. The inclusion of MKH and MKS did, however, improve OPC resistance to chloride attack as a result of the reduction of the volume of capillary pores by the hydrated phases forming during the pozzolanic reaction, which hinders chloride ion diffusion.

3.4.2. Modificación de las fases ante el ataque químico

Las Figuras 13, 14 y 15 muestran los resultados del análisis térmico diferencial (ATD) del OPC, del OPC-MKH y del OPC-MKS, respectivamente, sumergidos en agua del grifo, en Na₂SO₄ al 5% y en NaCl al 3% durante 180 días. En los ATD de las pastas con MKH se observa un ligero descenso de la intensidad de las señales endotérmicas correspondientes al C-S-H (120-210 °C), así como de la del CH. No obstante, la principal diferencia estriba en la mayor intensidad del pico característico del CaCO₃ (700-800 °C) en el ADT de la pasta sumergida en la disolución de NaCl, debido a que la presencia de la sal se asocia a la apertura de la estructura porosa que da lugar a un aumento de la carbonatación.

En cambio, la señal del C-S-H de las pastas OPC-MKH endurecidas y sumergidas en la disolución de sulfato de sodio se ve poco alterada, indicando una mayor resistencia de esta pasta frente al ataque del sulfato.

3.4.2. Phase alterations under chemical attack

The differential thermal analysis (DTA) thermograms for OPC, OPC-MKH and OPC-MKS immersed in tap water, 5% Na₂SO₄ and 3% NaCl for 180 days are reproduced in Figures 13, 14 and 15, respectively. The thermograms for the MKH pastes showed that the characteristic endothermic signal for C-S-H (120-210 °C) was only slightly affected, with a minor decline in intensity. The major difference was the greater intensity of the CaCO₃ signal (700-800 °C) in the paste immersed in the NaCl solution, which opened the pore structure, favouring carbonation.

The scant effect of the sodium sulfate solution on the C-S-H phases in the hardened OPC-MKH paste, in turn, denoted high sulfate resistance.

Tabla 2/ Table 2

Evolución de la resistencia a la compresión de las pastas de OPC y de OPC-MK sumergidas en agua del grifo y en disoluciones de NaCl al 3% y de MgSO₄ al 5%.

Compressive strength in pure OPC and OPC-MK blends immersed in tap water, 3% NaCl and 5% MgSO₄.

Tipo / Paste	Medio / Medium	Inicial / Initial	30 días / days	90 días / days	180 días / days
OPC	NaCl al 3%	106.6	110.8	112.4	108.7
	MgSO ₄ al 5%		106.0	101.6	97.1
OPC +30% MKH	NaCl al 3%	109.1	112.1	114.4	118.3
	MgSO ₄ al 5%		110.9	105.4	97.9
OPC +30% MKS	NaCl al 3%	83.7	87.3	87.8	94.0
	MgSO ₄ al 5%		82.9	78.7	67.4

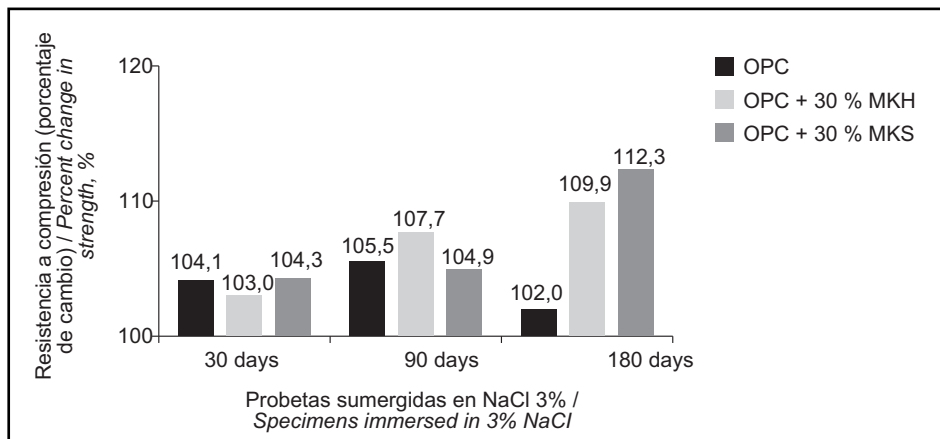


Figura 11. Evolución de la resistencia a la compresión (expresado como porcentaje del valor a 28 días) de las pastas de OPC, OPC con 30% de MKH y OPC con 30% de MKS, sumergidas en una disolución de NaCl.

Figure 11. Change in compressive strength (expressed as percentage of 28-day value) of OPC, 70% OPC-30% MKH and 70% OPC-30% MKS pastes immersed in NaCl solution.

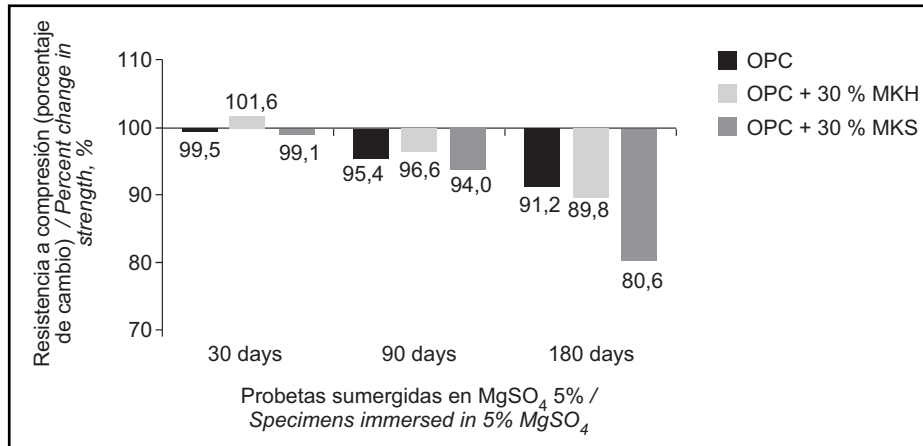


Figura 12. Evolución de la resistencia a la compresión (expresado como porcentaje del valor a 28 días) de las pastas de OPC, OPC con 30% de MKH y OPC con 30% de MKS, sumergidas en una disolución de $MgSO_4$.
 Figure 12. Change in compressive strength (expressed as percentage of 28-day value) of OPC, 70% OPC-30% MKH and 70% OPC-30% MKS pastes immersed in $MgSO_4$ solution.

Los resultados de la Figura 13 indican que, en relación con las pastas de OPC, las disoluciones de NaCl y Na_2SO_4 tienen un efecto apreciable en las señales endotérmicas asignadas al C-S-H (120-210 °C). No obstante, la inmersión tanto en la disolución de cloruro de sodio como en la de sulfato de sodio afecta a las pastas de OPC-MK de forma limitada, como indica el leve descenso de la intensidad de la señal exotérmica característica de la pseudowollastonita, a los 850-900 °C (Figuras 14 y 15).

As Figure 13 shows, in OPC pastes, NaCl and Na_2SO_4 had a distinct effect on the endothermal signals characteristic of the C-S-H phase (120-210 °C). Both sodium chloride and sodium sulfate had only a minor effect on the OPC-MK pastes, as denoted by the slight decline in the intensity of the exothermal peak attributed to pseudowollastonite (850-900 °C) (Figures 14 and 15).

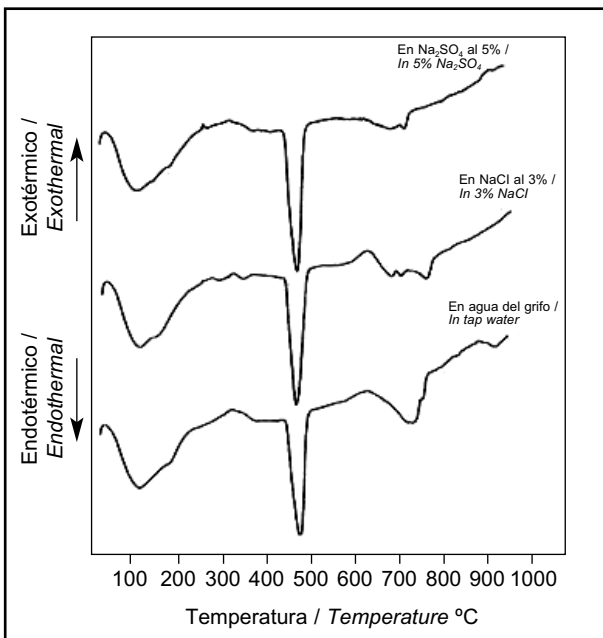


Figura 13. ATD de las pastas endurecidas de cemento Portland ordinario (OPC).
 Figure 13. DTA-thermogram for the hardened ordinary Portland cement pastes (OPC).

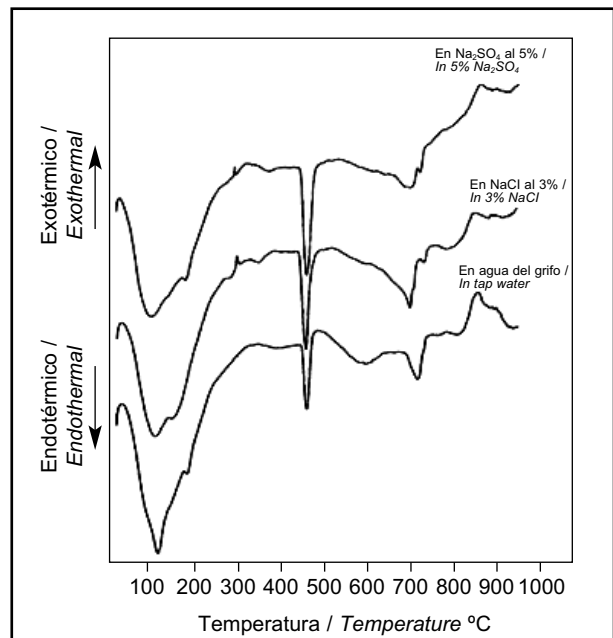


Figura 14. ATD de las pastas endurecidas de cemento Portland ordinario con MKH.
 Figure 14. DTA-Thermogram for the hardened ordinary Portland cement pastes MKH.

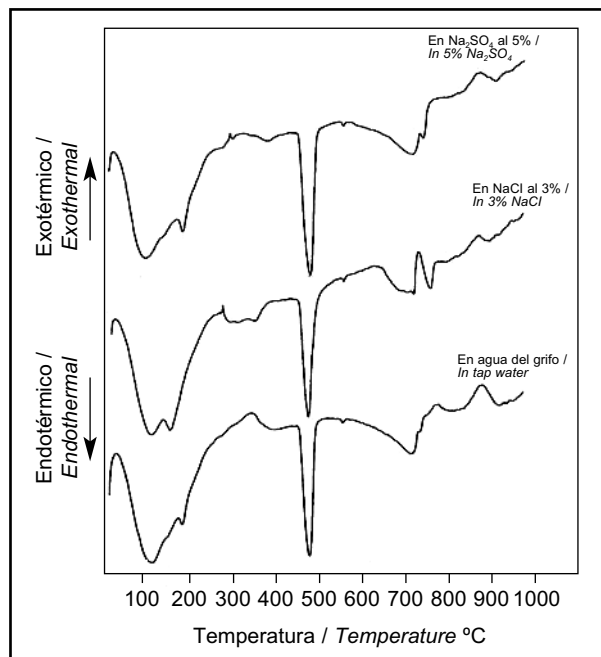


Figura 15. ATD de las pastas endurecidas de cemento Portland ordinario con MKS.
 Figure 15. DTA-thermogram for hardened ordinary Portland cement pastes with MKS.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriores, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. La puzolanicidad del MKH y MKS procedentes de la calcinación a 700 °C, respectivamente, de arcillas y arenas caolínicas, ha quedado demostrada por el menor contenido de cal libre observado en las pastas OPC-MKH y OPC-MKS que en las de OPC.
2. El MKH (700 °C) presenta una mayor puzolanicidad que el MKS (700 °C), como demuestran los resultados de resistencia a la compresión y la mayor disminución del contenido de cal libre en la pasta de OPC-MKH que en el de la pasta de OPC-MKS, a todas las edades de hidratación.
3. Los ensayos realizados con metacaolines procedentes de la calcinación a distintas temperaturas de ambos tipos de arcilla —arcilla de Hagoul y arcilla arenosa— han revelado que el grado mayor de reactividad se lograba en las puzolanas resultantes (MKH y MKS) cuando la temperatura de calcinación era de 700 °C.
4. El porcentaje de reemplazo idóneo de OPC por MKH o MKS ha resultado ser del 25-30%. Los resultados de resistencia a la compresión indican que es en dichas condiciones que se obtienen los materiales más adecuados para la producción de cementos puzolánicos a partir de las arcillas locales.
5. De acuerdo con esos mismos resultados, la sustitución del 30% del OPC por MKH o MKS tiene un efecto negativo en el comportamiento de las pastas

4. CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from the results of the present study.

1. The decline in free lime content values in both OPC-MKH and OPC-MKS pastes is a clear indication of the pozzolanicity of (700 °C) MKH and MKS.
2. Both the compressive strength and free lime content results showed that MKH is a more reactive pozzolan than MKS (both fired at 700 °C) at all hydration ages.
3. According to the results of the trials conducted with Hagoul and sandy kaolin fired at different temperatures, the highest pozzolanicity for both MKH and MKS is attained at a calcination temperature of 700 °C.
4. Further to the compressive strength results, the most suitable replacement ratio for both metakaolins studied is 25-30%, which yields the highest reactivity values.
5. Compressive strength data likewise showed that the replacement of OPC with 30% MKH or MKS has an adverse effect on paste sulfate resistance when

endurecidas expuestas al sulfato de magnesio en una disolución al 5%. Se concluye que debe prestarse especial atención al uso del metacaolín en hormigón expuesto a ambientes con una alta concentración de sulfatos de magnesio. Por el contrario, estas mezclas de cemento presentan una buena resistencia frente a disoluciones de sulfato de sodio.

6. Estas pastas de cemento puzolánico presentan una alta resistencia al ion cloruro cuando se sumergen en una disolución de NaCl al 3%.

immersed in magnesium sulfate. Particular care should therefore be taken when adding metakaolin to concrete exposed to that compound. These blended cements exhibit high sulfate resistance when exposed to sodium sulfate, however.

6. *Pozzolanic cements are also observed to be highly resistant to chloride attack when immersed in a 3% NaCl solution.*

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Poon, C. S.; Kou, S. C.; Lam, L.: "Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete". *Construction and Building Materials*, vol. 20 (2006), pp. 858-865. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.07.001
- (2) Kingery, W. D.; Uhlmann, D. R.; Bowen, H. K.: *Introduction to Ceramics*. 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1976.
- (3) Moulin, E.; Blanc, P.; Sorrentino, D.: "Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cement". *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, nº 6 (2001), pp. 463-469. doi:10.1016/S0958-9465(00)00093-7
- (4) Saynam, R. A.; Kalsotra, A. K.; Mehta, S. K.; Sing, R. S.; Mandal, G.: "Studies on thermal transformations and pozzolanic activities of clay from Jammu region (India)". *Journal of Thermal Analysis*, vol. 35 (1989), pp. 99-106. doi:10.1007/BF01914268
- (5) Ambroise, J.; Murat, M.; Pera, J.: "Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals". *Silicate Industries*, vol. 7, nº 8 (1986), pp. 107-111.
- (6) Ambroise, J.; Murat, M.; Pera, J.: "Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: extension of the research and general conclusions". *Cem. Concr. Res.*, vol. 15 (1985), pp. 261-268. doi:10.1016/0008-8846(85)90037-7
- (7) Bensted, J.; Barnes, P.: "Structure and Performance of Cements". 2nd ed., Spon press, New York, 2002.
- (8) Chandrasekhar, S.; Ramaswamy, S.: "Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products". *Applied Clay Science*, vol. 21 (2002), pp. 133-142. doi:10.1016/S0169-1317(01)00083-7
- (9) Ding, J.; Li, Z.: "Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete". *ACI Materials Journal*, vol. 99, nº 4 (2002), pp. 393-398.
- (10) Torres, J.; Mejía de Gutiérrez, R.; Puertas, F.: "Effect of kaolin treatment temperature on mortar chloride permeability". *Mater. Construcc.*, vol. 57, nº 285 (2007), pp. 61-69.
- (11) Serry, M. A.; Taha, A. S.; El-Hemaly, S. A. S.; El-Didamony, H.: "MK-Lime Hydrations Product". *Thermochimica Acta*, vol. 79 (1984), pp. 103-110. doi:10.1016/0040-6031(84)87097-5
- (12) Serry, M. A.: "Influence of calcination conditions on the hydration of MK-lime". *Silicate Industry*, vol. 5-6 (1987), pp. 2687-2648.
- (13) Frías, M.; Cabrera, J.: "Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 °C". *Cem. Concr. Res.*, vol. 31 (2001), pp. 519-527. doi:10.1016/S0008-8846(00)00465-8
- (14) Sánchez de Rojas, M. I.; Cabrera, J.: "The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems". *Cem. Concr. Res.*, vol. 32 (2002), pp. 133-138. doi:10.1016/S0008-8846(01)00642-1
- (15) Morsy, M. S.: "Effect of temperature on hydration kinetics and stability of hydration phases of metakaolin-lime sludge-silica fume system", *Housing and Building Research Center Journal*, vol. 1, pp. 114-126 (2005).
- (16) Frías, M.; Sánchez de Rojas, M. I.; Cabrera, J.: "The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in MK-cement mortar". *Cem. Concr. Res.*, vol. 30 (2000), pp. 209-216. doi:10.1016/S0008-8846(99)00231-8
- (17) De Silva, P. S.; Glasser, F. G.: "Phase relations in the system Cao-Al₂O₃-SiO₂-H₂O relevant to MK-lime hydration". *Cem. Concr. Res.*, vol. 23 (1993), pp. 627-639. doi:10.1016/0008-8846(93)90014-Z
- (18) De Silva, P. S.; Glasser, F. G.: "Hydration of cements based on MK: thermochemistry". *Advanced Cement Research*, vol. 4, nº 16 (1992), pp. 167-178.
- (19) Taha, A. S.; El-Didamony, H.; Abo-El-Enein, S. A.; Ame, A.: "Physicochemical properties of super sulfated cement paste. *Zement-Kalk-Gips*", vol. 34 (1981), pp. 351-353.
- (20) Colman, N. J.; McWhinnie, W. R.: "The solid state chemistry of metakaolin-blended ordinary Portland cement". *Journal of Material Science*, vol. 35 (2000), pp. 2701-2710. doi:10.1023/A:1004753926277
- (21) Sha, W.: "Differential Scanning Calorimetry study of the hydration products in Portland cement wastes with metakaolin replacement." *Proceeding of the International Conference on Advances in Building Technology*, vol. 1 (2002), pp. 881-888.
- (22) Lee, S. T.; Moon, H. Y.; Hooton, R. D.; Kim, J. P.: "Effect of solution concentrations and replacement levels of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solution". *Cem. Concr. Res.*, vol. 35 (2005), pp. 1314-1323. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.035

* * *