

**TESIS DOCTORAL**

**2015**

The logo of the Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), consisting of the letters 'UNED' in white on a dark green square background.

**CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE.  
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y  
DURABLE EN MEDIO ÁCIDO**

**Celia Varga Fernández**

Licenciada en Química

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

Facultad de Ciencias-UNED

**Directoras: Prof. Francisca Puertas Maroto**

**Dra. María del Mar Alonso López**

Tutora: Dra. María Luisa Rojas Cervantes



Instituto de Ciencias de la Construcción

“Eduardo Torroja” CSIC

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

Facultad de Ciencias-UNED

**CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE.  
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y  
DURABLE EN MEDIO ÁCIDO**

**Celia Varga Fernández**

Licenciada en Química

**Directoras: Prof. Francisca Puertas Maroto**

**Dra. María del Mar Alonso López**

Tutora: Dra. María Luisa Rojas Cervantes

A mis padres y mi hermano

A Noel





## AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado en la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, a mis directoras, la Prof. Francisca Puertas y la Dra. María del Mar Alonso, por confiar en mí en lo que ha sido un largo camino, con sus tramos llanos y escarpados. La experiencia ha valido la pena, he crecido a vuestro lado. Muchas gracias por haber estado conmigo, saber que podía contar con vosotras me ha ayudado mucho tanto académica como personalmente.

A la Dra. María Luisa Rojas, mi tutora en la Universidad, por su apoyo y colaboración.

Al ministerio por el proyecto BIA2013-47876-C2-1-P.

A los investigadores del Departamento de Cemento y Reciclado de Materiales, Prof. María Teresa Blanco, Prof. Ángel Palomo, Dra. Ana Fernández, Dr. Moisés Frías, Dra. M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas y Dra. Ana Guerrero por su apoyo científico y su colaboración. Quiero agradecer también al Prof. Tomás Vázquez que compartiera su entusiasmo por la ciencia y su sabiduría conmigo. Asimismo quiero agradecer a la Dra. M<sup>a</sup> Soledad Hernández, la Dra. Sagrario Martínez y a la Dra. Gloria Pérez su ayuda, apoyo y simpatía durante estos años.

Al Dr. José Manuel Gómez-Elvira (ICTP-CSIC) y su grupo, por su disponibilidad, amabilidad y paciencia.

A mis compañeros del departamento, los que están y estuvieron, el apoyo durante estos años: Marta (una gran mentora), Mayte Vázquez (siempre con nombre y apellido ya sabes!), Olga R., Cesar, Cristina, Irene, Lola, María José, Inma (por cuidarme tanto tanto), Sara, Patricia, Sergio, Javi, Belén, Isabel, Ivelisse, Olga B., Olga M., Ana Belén, Paula María, María y José Antonio. A Alfredo Gil, José Luís García y a Paco por su ayuda en el laboratorio y por los buenos ratos.

Tengo que poner un punto y aparte para vosotros, Inés, Patri, Eloy y Manu, gracias por el café y la inmejorable compañía.

La realización de esta Tesis y de todos los ensayos no habría sido posible sin la ayuda y colaboración de los compañeros de la Unidad de ensayos físicos y químicos del IETcc, esa buena gente del comedor y sin Antonio Malagón (informático al rescate).

A mis padres y mi hermano, Isidro, Flor y Cesar por ser vosotros y estar ahí. A mis amigos, sin ellos esto no hubiera sido posible, habéis estado conmigo para escuchar, hablar, reír y llorar, ¡mil gracias! Mi familia desde siempre, Jimena, Dorle, Vanessa, Lorena, Sonia, Miguel Ángel, Sergio, Marta, Carol y Alejandra. A mis niñas bonitas, Susana y Nuria. A vosotros por acogerme y hacerme sentir en casa, Sara, Albert, pequeño Guille, Ruth, Alex y el Kañas. A ti Noel, por tu cariño, tus ánimos y tu apoyo incondicional.

Mil gracias

## Capítulo 1: Introducción

|   |    |
|---|----|
| 1.1. GENERALIDADES .....  | 3  |
| 1.2. CEMENTOS ALCALINOS .....   | 4  |
| 1.2.1. Materiales ricos en calcio: $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ..... | 4  |
| 1.2.2. Materiales pobres en calcio: $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .....           | 6  |
| 1.2.3. Activadores alcalinos .....  | 9  |
| 1.2.3.1. Hidróxidos $(\text{R}(\text{OH}), \text{R}(\text{OH})_2)$ .....  | 10 |
| 1.2.3.2. Sales de ácido débil $(\text{R}_2\text{CO}_3, \text{R}_2\text{S}, \text{RF})$ .....  | 11 |
| 1.2.3.3. Sales de ácido fuerte $(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ .....                                   | 12 |
| 1.2.3.4. Sales silíceas del tipo $\text{R}_2\text{O} \cdot (n) \text{SiO}_2$ .....  | 12 |
| 1.2.3.5. Concentración del activador .....  | 17 |
| 1.2.4. Mecanismos de reacción .....   | 18 |
| 1.2.5. Productos de reacción de la activación alcalina .....  | 22 |
| 1.2.5.1. Sistemas basados en escorias vítreas de horno alto .....   | 22 |
| 1.2.5.2. Sistemas basados en aluminosilicatos (cenizas volantes) .....  | 26 |
| 1.2.5.3. Sistemas basados en mezclas de escorias vítreas de horno alto y cenizas volantes .....   | 28 |
| 1.3. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS CEMENTOS ALCALINOS .....   | 31 |
| 1.3.1. Conceptos básicos de reología .....  | 31 |
| 1.3.2. Reología de los sistemas cementantes .....   | 36 |
| 1.4. DURABILIDAD DE LOS CEMENTOS Y HORMIGONES ALCALINOS .....   | 45 |
| 1.4.1. Resistencia al ataque por sulfatos $(\text{Na}_2\text{SO}_4$ y $\text{MgSO}_4)$ .....  | 46 |
| 1.4.2. Reacción álcali-árido .....  | 48 |
| 1.4.3. Resistencia al fuego .....   | 53 |
| 1.4.4. Resistencia a la penetración de cloruros .....   | 56 |
| 1.4.5. Resistencia a la carbonatación .....   | 58 |
| 1.4.6. Resistencia a ataques químicos (medios ácidos y básicos) .....   | 63 |
| 1.4.6.1. Lixiviación .....  | 63 |
| 1.4.6.2. Resistencia a medios básicos .....   | 66 |
| 1.4.6.3. Resistencia a medios ácidos .....  | 66 |

**Capítulo 2: Objetivos** ..... 71

**Capítulo 3: Caracterización de los materiales**

3.1. PROCEDIMIENTO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ..... 75

    3.1.1 Caracterización física de los materiales ..... 75

        3.1.1.1. Determinación de la superficie específica mediante el método Blaine..... 75

        3.1.1.2. Determinación de la distribución granulométrica ..... 76

    3.1.2. Caracterización química de los materiales..... 76

        3.1.2.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)..... 76

        3.1.2.2. Pérdida por calcinación..... 77

        3.1.2.3. Determinación del contenido en fase vítrea de las escorias vítreas..... 77

        3.1.2.4. Determinación del contenido en fase vítrea, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reactivo en las cenizas volantes..... 77

    3.1.3. Caracterización mineralógica y microestructural..... 78

        3.1.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)..... 78

        3.1.3.2. Espectroscopía de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) ..... 78

        3.1.3.3. Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN-MAS)..... 79

3.2. RESULTADOS ..... 80

    3.2.1. Caracterización física de los materiales ..... 80

        3.2.1.1. Determinación de la superficie específica mediante el método Blaine..... 80

        3.2.1.2. Determinación de la distribución granulométrica ..... 80

    3.2.2. Caracterización química ..... 83

    3.2.3. Caracterización mineralógica ..... 85

        3.2.3.1. Difracción de Rayos x (DRX) ..... 85

        3.2.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)..... 87

        3.2.3.3. Análisis microestructural: Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN-MAS)..... 89

3.3. CONCLUSIONES ..... 92

## Capítulo 4: Reología de pastas de AAS y AAFA

|  |     |
|--|-----|
| 4.1. REOLOGÍA DE PASTAS DE ESCORIAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE .....  | 95  |
| 4.1.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo.....   | 95  |
| 4.1.1.1. Materiales.....   | 95  |
| 4.1.1.2. Metodología de ensayo .....   | 96  |
| 4.1.1.2.1. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante .....   | 97  |
| 4.1.1.2.2. Determinación de los parámetros reológicos .....  | 97  |
| 4.1.1.2.3. Ensayo de <i>Minislump</i> .....  | 98  |
| 4.1.2. Resultados y Discusión .....  | 99  |
| 4.1.2.1. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante .....   | 100 |
| 4.1.2.1.1. Efecto de la naturaleza del activador .....   | 100 |
| 4.1.2.1.2. Efecto de la concentración del activador .....  | 101 |
| 4.1.2.1.3. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$<br>..... | 102 |
| 4.1.2.2. Determinación de los parámetros reológicos .....  | 104 |
| 4.1.2.2.1. Efecto de la naturaleza del activador .....   | 104 |
| 4.1.2.2.2. Efecto de la concentración del activador .....  | 106 |
| 4.1.2.2.3. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$<br>..... | 107 |
| 4.1.2.3. Ensayo de <i>Minislump</i> .....  | 109 |
| 4.1.2.3.1. Efecto de la naturaleza y concentración del activador.....  | 109 |
| 4.1.2.3.2. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$<br>..... | 110 |
| 4.2. REOLOGÍA DE PASTAS DE CENIZAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE .....   | 113 |
| 4.2.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo.....   | 113 |
| 4.2.1.1. Materiales.....   | 113 |
| 4.2.1.2. Metodología de ensayo .....   | 114 |
| 4.2.1.2.1. Dependencia del esfuerzo de cizalla con la velocidad.....   | 115 |
| 4.2.1.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) .....                    | 115 |
| 4.2.1.2.3. Determinación de los parámetros reológicos .....  | 115 |
| 4.2.1.2.4. Ensayo de <i>Minislump</i> .....  | 115 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2.2. Resultados y Discusión .....   | 116 |
| 4.2.2.1. Dependencia del esfuerzo de cizalla con la velocidad .....                             | 116 |
| 4.2.2.1.1. Influencia de la concentración del activador .....                                   | 116 |
| 4.2.2.1.2. Influencia de la incorporación de waterglass .....                                   | 118 |
| 4.2.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 25 a 50 °C.....       | 121 |
| 4.2.2.2.1. Influencia de la concentración del activador .....                                   | 121 |
| 4.2.2.2.2. Influencia de la incorporación de waterglass .....                                   | 123 |
| 4.2.2.3. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 55 a 65 °C.....       | 125 |
| 4.2.2.3.1. Influencia de la concentración del activador .....                                   | 125 |
| 4.2.2.3.2. Influencia de la incorporación de waterglass .....                                   | 126 |
| 4.2.2.4. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 70 a 85 °C.....       | 129 |
| 4.2.2.4.1. Influencia de la concentración del activador .....                                   | 129 |
| 4.2.2.4.2. Influencia de la incorporación de waterglass .....                                   | 130 |
| 4.2.2.4.3. Estudio de las señales de las curvas de esfuerzo de cizalla frente a velocidad ..... | 131 |
| 4.2.2.5. Determinación de los parámetros reológicos .....                                       | 135 |
| 4.2.2.5.1. Influencia de la concentración del activador a cada temperatura .....                | 135 |
| 4.2.2.5.2. Influencia de la incorporación de waterglass a cada temperatura.....                 | 139 |
| 4.2.2.6. Fluidez de pastas de AAFA. Ensayo de <i>Minislump</i> .....                            | 142 |

## **Capítulo 5: Durabilidad en medio ácido de pastas de AAS y AAFA**

|   |     |
|---|-----|
| 5.1. DURABILIDAD DE PASTAS DE ESCORIAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE.....                         | 147 |
| 5.1.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo .....                         | 147 |
| 5.1.1.1. Materiales .....   | 147 |
| 5.1.1.2. Metodología de ensayo .....  | 147 |
| 5.1.2. Resultados y discusión .....   | 153 |
| 5.1.2.1. Resistencia mecánica a compresión .....  | 153 |
| 5.1.2.2. Porosidad por intrusión de mercurio (PIM) .....                                    | 155 |
| 5.1.2.3. Composición de los líquidos lixiviados y grado de reacción de las pastas de AAS156 |     |
| 5.1.2.4. Resultados de DRX .....  | 158 |

|   |            |
|---|------------|
| 5.1.2.5. Resultados de FTIR .....   | 159        |
| Resultados de <sup>29</sup> Si y <sup>27</sup> Al RMN MAS .....   | 161        |
| Resultados de BSEM/EDX .....  | 170        |
| 5.2. DURABILIDAD DE PASTAS DE CENIZAS VOLANTES ACTIVADAS ALCALINAMENTE.....                                       | 175        |
| 5.2.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo.....  | 175        |
| 5.2.1.1. Materiales.....  | 175        |
| 5.2.1.2. Metodología de ensayo .....  | 176        |
| 5.2.2. Resultados y discusión.....  | 176        |
| 5.2.2.1. Resistencia mecánica a compresión .....  | 176        |
| 5.2.2.2. Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM) .....   | 178        |
| 5.2.2.3. Composición de los líquidos lixiviados y porcentaje de productos de reacción de las pastas de AAFA ..... | 179        |
| 5.2.2.4. Resultados de DRX.....   | 181        |
| 5.2.2.5. Resultados de FTIR .....   | 183        |
| 5.2.2.6. Resultados de <sup>29</sup> Si y <sup>27</sup> Al RMN MAS .....  | 195        |
| 5.2.2.7. Resultados de BSEM y SEM/EDX .....   | 202        |
| <b>Capítulo 6: Conclusiones finales.....</b>  | <b>211</b> |
| <b>Capítulo 7: Líneas de investigación de futuro .....</b>  | <b>219</b> |
| <b>Capítulo 8: Bibliografía .....</b>   | <b>221</b> |
| <b>Anexos</b>   |            |





**Nomenclatura empleada en la química del cemento:**

C = CaO

s = SO<sub>3</sub>

S = SiO<sub>2</sub>

M = MgO

A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

N = Na<sub>2</sub>O

F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

K = N<sub>2</sub>O

H = H<sub>2</sub>O

P = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

C<sub>3</sub>S = Silicato tricálcico

C<sub>2</sub>S = Silicato bicálcico

C<sub>3</sub>A = Aluminato tricálcico

C<sub>4</sub>AF = Ferrito-aluminato tetracálcico

C-S-H = Silicato cálcico hidratado

C-A-S-H = Silicoaluminato cálcico hidratado

N-A-S-H = Silicoaluminato alcalino hidratado

OPC = Cemento Portland

BFS = Escoria vítrea de horno alto

FA = Ceniza volante

AAS = Escoria activada alcalinamente

AAFA = Ceniza volante activada alcalinamente

**Otras abreviaturas de procedimientos experimentales y técnicas instrumentales:**

P.F. = Pérdida al fuego

R.I. = Residuo insoluble

DRX = Difracción de Rayos X

FTIR = Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

ICP = Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo

RMN MAS = Resonancia magnética nuclear de sólidos por spin de ángulo mágico

BSEM = Microscopía electrónica de electrones retrodifundidos

SEM = Microscopía electrónica de barrido

EDX = Espectroscopía de energías dispersivas de Rayos X

En toda la memoria de Tesis se empleará el punto como símbolo decimal y el término anglosajón *waterglass* sin cursiva.



 Capítulo 1

- Figura 1.1. Diagrama ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con los rangos composicionales de distintos materiales (García-Lodeiro et al. 2015) ..... 8
- Figura 1.2. Cantidad de sílice soluble de la escoria (negro) y de las cenizas volantes (rosa) en función del pH de la disolución activadora (García-Lodeiro et al. 2015) ..... 9
- Figura 1.3. Diagrama de solubilidad del aluminio en función del pH (García-Lodeiro et al. 2015)..... 10
- Figura 1.4. Influencia del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en las resistencias mecánicas de escorias activadas alcalinamente (Wang et al. 1994)..... 14
- Figura 1.5. Resistencia mecánica a compresión de AAS (Wang et al. 1994)..... 14
- Figura 1.6. Especies de silicato presentes en las disoluciones de *waterglass* (Criado 2007a)..... 16
- Figura 1.7. Curvas calorimétricas de escoria activada con NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y *waterglass* (Fernández-Jiménez 2000)..... 19
- Figura 1.8. Primera etapa de la activación alcalina de aluminosilicatos..... 19
- Figura 1.9. Segunda etapa de la activación alcalina de aluminosilicatos..... 20
- Figura 1.10. Modelo descriptivo de la formación de aluminosilicatos (Fernández-Jiménez et al. 2005b, Shi et al. 2011) ..... 21
- Figura 1.11. Representación esquemática del gel C-S-H (Andersen et al. 2004)..... 22
- Figura 1.12. Modelos estructurales para: a)T11 (14), b)T14 (11) y c)T14 (5) (Puertas et al. 2011)..... 24
- Figura 1.13. Modelo estructural de los geles C-A-S-H (Myers et al. 2013, Bernal et al. 2014a)..... 24
- Figura 1.14. Influencia del contenido en MgO en los hidratos presentes en las pastas de escoria activada alcalinamente con NaOH (Ben Haha et al. 2011)..... 25
- Figura 1.15. Estructura tridimensional del gel N-A-S-H (García-Lodeiro et al. 2015).. 26
- Figura 1.16. Resistencias mecánicas a compresión de morteros FA/BFS (Puertas et al. 2000)..... 28
- Figura 1.17. Modelo de estabilidad de los geles en función del pH y la concentración de calcio (García-Lodeiro et al. 2011) ..... 29
- Figura 1.18. Reducción en la resistencia mecánica a la compresión de hormigones de OPC y AAS (Bakharev et al. 2002) ..... 33

## LISTA DE FIGURAS

---

|   |    |
|---|----|
| - Figura 1.18. Deformación de cizalla de un material.....   | 32 |
| - Figura 1.19. Curva de flujo de un líquido newtoniano .....  | 33 |
| - Figura 1.20. Curvas de A) Flujo y B) Viscosidad de los distintos tipos de comportamiento .....  | 34 |
| - Figura 1.21. Curva de fluidez de un fluido tixotrópico y uno reopéctico .....   | 36 |
| - Figura 1.22. Modelo estructural del “breakdown” inducido por cizalla (Banfill 2003) .   | 37 |
| - Figura 1.23. Esfuerzo de cizalla en función del tipo de adición y dosificación de aditivo (Ferraris et al. 2000) .....                                | 39 |
| - Figura 1.24. Resistencia mecánica a compresión de morteros de AAS y AAFA con aditivo (Puertas et al. 2003b) .....                                     | 42 |
| - Figura 1.25. Esfuerzos de cizalla de pastas de AAS activadas con NaOH en presencia de aditivos (Palacios y Puertas 2009) .....                        | 43 |
| - Figura 1.26. Reducción en la resistencia mecánica a la compresión de hormigones de OPC y AAS (Bakharev et al. 2002).....                              | 47 |
| - Figura 1.27. Morfologías de los productos de ASR, A) tipo espada (Fernández-Jiménez y Puertas 2002), B) tipo roseta (García-Lodeiro et al. 2007)..... | 50 |
| - Figura 1.28. Expansión debida a la reacción ASR (Fernández-Jiménez et al. 2007) .....   | 52 |
| - Figura 1.29. Resistencias a compresión de probetas de AAS tras ser sometidas a altas temperaturas (Rovnaníková et al. 2002).....                      | 55 |
| - Figura 1.30. Resultados del ensayo de RCPT para hormigones de AAS y OPC tras 28 días de curado (Bernal et al. 2011b).....                             | 57 |
| - Figura 1.31. Esquema de la carbonatación en las pastas de AAS (Palacios y Puertas 2006b) .....  | 61 |
| - Figura 1.32. Resistencia mecánica durante la carbonatación A) OPC, B) AAS-Wg, C) AAS-NaOH (Puertas et al. 2006).....                                  | 62 |
| - Figura 1.33. Muestras a) con CsOH · H <sub>2</sub> O (puntos 1-3) y b) con CsNO <sub>3</sub> (puntos 4-6) (Fernández-Jiménez et al. 2005d) .....      | 65 |
| - Figura 1.34. Corrosión de las distintas pastas en ácidos (Shi y Stegemann 2000) .....   | 67 |
| - Figura 1.35. Resistencias mecánicas de morteros inmersos en HCl 0.1M (Donatello et al. 2013) .....  | 68 |

 Capítulo 3

- Figura 3.1. Permeabilímetro Blaine ..... 75
- Figura 3.2. Analizador granulométrico Sympatec Helos 12LA..... 76
- Figura 3.3. Difractómetro D8 Advance de BRUKER AXL..... 78
- Figura. 3.4. FTIR Nicolet 6700 de Thermo Scientific ..... 78
- Figura 3.5. A) Densidad de la distribución del tamaño de partícula y B) Distribución volumétrica acumulada del tamaño de partícula del OPC ..... 80
- Figura 3.6. A) Densidad de la distribución de tamaño de partícula y B) Distribución volumétrica acumulada de las dos escorias vítreas..... 81
- Figura 3.7. A) Densidad de distribución de tamaño de partícula, B) Distribución volumétrica acumulada de las cenizas volantes ..... 82
- Figura 3.8. Difractograma de rayos X del OPC ..... 85
- Figura 3.9. Difractogramas de rayos X de las escorias vítreas de horno alto A) BFS-E y B) BFS-C ..... 86
- Figura 3.10. Difractogramas de rayos X de las cenizas volantes A) FA-E y B) FA-C..... 86
- Figura 3.11. Espectro de FTIR del OPC ..... 87
- Figura 3.12. Espectro de FTIR de las escorias vítreas de horno alto, A) BFS-E y B) BFS-C ..... 88
- Figura 3.13. Espectro de FTIR de las cenizas volantes, A) FA-E y B) FA-C ..... 89
- Figura 3.14. Espectros deconvolucionados de A)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS y B)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS del OPC ..... 89
- Figura 3.15. Espectros deconvolucionados de A)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de BFS-E, B)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de BFS-E, C)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de BFS-C y D)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de BFS-C ..... 90
- Figura 3.16. Espectros deconvolucionados de A)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de FA, B)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de FA-E, C)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de FA-C y D)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de FA-C ..... 91

 Capítulo 4

- Figura 4.1. Viscosímetro Haake Rheowin Pro RV1 .....97
- Figura 4.2. Ensayo dinámico empleado en la determinación de los parámetros reológicos ..... 98
- Figura 4.3. Ensayo de *Minislump*, A) molde troncocónico y B) Medida del diámetro ..99
- Figura 4.4. Evolución del esfuerzo de cizalla frente al tiempo a velocidad constante. Efecto de la naturaleza del activador a concentración constante (4% Na<sub>2</sub>O en masa de escoria)..... 100
- Figura 4.5. Evolución del esfuerzo de cizalla en pastas AAS-N y AAS-NC. A) 3% Na<sub>2</sub>O, B) 5% Na<sub>2</sub>O ..... 101
- Figura 4.6. Evolución del esfuerzo de cizalla en AAS-Wg sometidas a una velocidad de cizalla de 100 s<sup>-1</sup>, con A) 3% Na<sub>2</sub>O, B) 4% Na<sub>2</sub>O y C) 5% Na<sub>2</sub>O ..... 102
- Figura 4.7. Ciclos de histéresis de las pastas, A) AAS-N y B) AAS-Wg 1.2..... 104
- Figura 4.8. Esfuerzo umbral de cizalla en pastas de OPC y AAS: Efecto de la naturaleza del activador alcalino ..... 105
- Figura 4.9. Esfuerzo umbral de cizalla (A) y Viscosidad plástica (B) en pastas AAS-N y AAS-NC con 3%, 4% y 5% de Na<sub>2</sub>O ..... 106
- Figura 4.10. Efecto de la concentración del activador y del módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O en la evolución del esfuerzo umbral de cizalla en pastas de AAS-Wg ..... 107
- Figura 4.11. Relación entre el módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O y el esfuerzo umbral de cizalla en pastas de AAS-Wg-4 ..... 108
- Figura 4.12. Valores del ensayo de *Minislump* de las pastas de OPC y AAS: efecto de la naturaleza del activador..... 109
- Figura 4.13. Fluidez de las pastas de AAS-N y AAS-NC con 3%, 4% y 5% de Na<sub>2</sub>O..... 110
- Figura 4.14. Efecto de la concentración del activador y del módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O en la fluidez de pastas de AAS-Wg..... 111
- Figura 4.15. Viscosímetro capilar (Centro Química Orgánica “Lora-Tamayo”) ..... 114
- Figura 4.16. Curvas de flujo de las pastas de A) AAFAN8 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C, B) AAFAN10 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C, C) AAFAN8 T<sup>a</sup> 70 – 85 °C y D) AAFAN10 T<sup>a</sup> 70 – 85 °C..... 116
- Figura 4.17. Curvas de flujo de las pastas de A) AAFAN8Wg15 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C, B) AAFAN10Wg15 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C, C) AAFAN8Wg25 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C y D) AAFAN10Wg25 T<sup>a</sup> 45 – 65 °C ..... 119

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.18. Curvas de flujo de las pastas de A) AAFAN8Wg15 Tª 70 – 85 °C, B) AAFAN10Wg15 Tª 70 – 85 °C, C) AAFAN8Wg25 Tª 70 – 85 °C y D) AAFAN10Wg25 Tª 70 – 85 °C..... 119
- Figura 4.19. Evolución del esfuerzo de cizalla de AAFA NaOH 8M y 10M a velocidad constante de 100 s<sup>-1</sup>..... 121
- Figura 4.20. Evolución del esfuerzo de cizalla entre 25 y 50°C, A) AAFAN8Wg15, B) AAFAN10Wg15, C) AAFAN8Wg25 y D) AAFAN10Wg25..... 124
- Figura 4.21. Evolución del esfuerzo de cizalla con respecto al tiempo, A) AAFAN8 y B) AAFAN10..... 125
- Figura 4.22. Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo, en el intervalo de temperaturas de 55 °C a 65 °C, A) AAFAN8Wg15, B) AAFAN10Wg15, C) AAFAN8Wg25 y D) AAFAN10Wg25..... 126
- Figura 4.23. Evolución del esfuerzo de cizalla a 100 s<sup>-1</sup> (70 °C – 85 °C), A) AAFAN8 y B) AAFAN10..... 129
- Figura 4.24. Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo, en el intervalo de temperaturas de 70 °C a 85 °C, A) AAFAN8Wg15, B) AAFAN10Wg15, C) AAFAN8Wg25 y D) AAFAN10Wg25..... 130
- Figura 4.25. Derivada de la evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo, A) AAFAN8 y B) AAFAN10 y C) AAFAN10Wg15 ..... 132
- Figura 4.26. Ejemplo de correspondencia de la curva de esfuerzo de cizalla con su segunda derivada (AAFAN10Wg15 a 85 °C) ..... 133
- Figura 4.27. Tiempo de aparición del máximo de las señales en función de la temperatura..... 134
- Figura 4.28. Ciclos de histéresis de las pastas, A) AAFAN8 y AAFAN10 a 25 °C, B) AAFAN8 y AAFAN10 a 65 °C y C) AAFAN8 y AAFAN10 a 85 °C..... 136
- Figura 4.29. Evolución del esfuerzo umbral de cizalla en los ciclos de ensayo; A) 65 °C y B) 85 °C..... 137
- Figura 4.30. Ciclos de histéresis de las pastas, A) temperatura 25 °C, B) temperatura 65 °C y C) temperatura 85 °C ..... 139
- Figura 4.31. Evolución del esfuerzo umbral de cizalla en pastas de AAFA con waterglass; A) 65 °C y B) 85 °C ..... 141
- Figura 4.32. Ensayo de “Minislump”: A) temperatura 25 °C, B) temperatura 65 °C y C) temperatura 85 °C ..... 142

 Capítulo 5

- Figura 5.1. Preparación de probetas prismáticas en “Atmosbag” ..... 148
- Figura 5.2. Probeta sumergida en el agente agresivo ..... 149
- Figura 5.3. pHmetro CRISON GLP 22 ..... 149
- Figura 5.4. Prensa Ibertest (Autotest-200/10 SW) ..... 150
- Figura 5.5. Espectrómetro de emisión VARIAN 725 ES-ICP ..... 150
- Figura 5.6. Microscopio Jeol JSM-5400 ..... 151
- Figura 5.7. Microscopio Hitachi S-4800 ..... 151
- Figura 5.8. Porosímetro de mercurio ..... 152
- Figura 5.9. Resistencias mecánicas a compresión de los tres materiales estudiados.. 153
- Figura 5.10. Porosidad y distribución del tamaño de poro con el tiempo de lixiviación ( $t_0$  a  $t_{21}$ ) en pastas de OPC, AAS-E y AAS-C ..... 155
- Figura 5.11. Análisis mineralógico a través de DRX de las pastas de A)AAS-E y B)AAS-C ..... 158
- Figura 5.12. Espectros de FTIR de A) AAS-E y B) AAS-C, muestras anhidras (BFS), de control ( $t_0$ ) y tras 3, 9 y 21 días de interacción con el agresivo ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ ) ..... 160
- Figura 5.13. Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de A) AAS-E y B) AAS-C ..... 162
- Figura 5.14. Espectro deconvolutado de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS A) AAS-E y B) AAS-C ..... 163
- Figura 5.15. Relación entre las resistencias mecánicas de las pastas de OPC y AAS y los porcentajes de unidades  $Q^3$  y  $Q^4$  (gel de sílice) ..... 169
- Figura 5.16. Relación Mg/Si frente a Al/Si en pastas de AAS A)  $t_0$  referencia, B)  $t_{21}$  degradado ..... 172
- Figura 5.17. Evolución de las unidades  $\sum Q^3 + Q^4$  (nAl) y  $\sum Q^2 + Q^2$  (1Al) con el tiempo de ensayo ..... 174
- Figura 5.18. Resistencias mecánicas a compresión de los tres materiales estudiados 176
- Figura 5.19. Porosidad y distribución del tamaño de poro con el tiempo de lixiviación ( $t_0$  a  $t_{21}$ ) en pastas de OPC y AAFA-E ..... 178
- Figura 5.20. Análisis mineralógico a través de DRX de las pastas de A) AAFA-E y B) AAFA-C ..... 182
- Figura 5.21. Espectros de FTIR de A) AAFA-E y B) AAFA-C, muestras anhidras (FA-E y FA-C), de control ( $t_0$ ) y tras 3, 9 y 21 días de interacción con el agresivo ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ ) ..... 183



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 5.22. Comparativa entre la 2ª derivada de la banda de absorción y la resultante del ajuste ..... 186
- Figura 5.23. Banda de absorción, entre 1200 y 850  $\text{cm}^{-1}$ , de las cenizas volantes y su segunda derivada..... 187
- Figura 5.24. Espectros de FITR de las pastas de AAFA deconvolucionados..... 188
- Figura 5.25. Porcentaje de área de las componentes gaussianas (FA-E y AAFA-E) ..... 190
- Figura 5.26. Porcentaje de área de las componentes gaussianas (FA-C y AAFA-C) ..... 191
- Figura 5.27. Porcentaje de área de las componentes gaussianas en el ataque por  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en FA-E..... 192
- Figura 5.28. Porcentaje de área de las componentes gaussianas en el ataque por  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en FA-C..... 193
- Figura 5.29. Variación en las componentes en 1085 y 1145  $\text{cm}^{-1}$  tras 21 días de permanencia en la disolución agresiva..... 194
- Figura 5.30. Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de a) AAFA-E y b) AAFA-C..... 196
- Figura 5.31. Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de a) AAFA-E y b) AAFA-C ..... 198
- Figura 5.32. Variación con el tiempo de ensayo de la intensidad de las unidades  $\text{Q}^4$ , A) pastas de AAFA-E y B) pastas de AAFA-C..... 201
- Figura 5.33. Micrografías obtenidas por SEM de las pastas: A) Borde de AAFA-E, B) Centro de AAFA-E, C) Borde de AAFA-C y D) Centro de AAFA-C..... 202
- Figura 5.34. Micrografías obtenidas por SEM del borde de las probetas de A) pasta AAFA-E  $t_0$  y B) pasta AAFA-C  $t_0$ ..... 203
- Figura 5.35. Micrografías y microanálisis de la matriz cementante a  $t_0$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C..... 204
- Figura 5.36. Micrografías y microanálisis del borde de la probeta a  $t_3$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C..... 205
- Figura 5.37. Micrografías del borde de la probeta a  $t_{21}$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C..... 206
- Figura 5.38. Micrografías del borde de la probeta a  $t_{21}$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C..... 206
- Figura 5.39. Micrografías del centro de la probeta a  $t_{21}$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C..... 207
- Figura 5.40. Micrografía y microanálisis del centro de la probeta de pasta AAFA-C  $t_{21}$ ..... 208
- Figura 5.41. Micrografía y microanálisis del centro de la probeta de pasta AAFA-E  $t_{21}$ ..... 209



 **Capítulo 3**

- Tabla 3.1. Condiciones de registro para  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS ..... 79
- Tabla 3.2. Superficie específica de los materiales ..... 80
- Tabla 3.3. Distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula de las escorias vítreas ..... 81
- Tabla 3.4. Distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula de las cenizas volantes..... 82
- Tabla 3.5. Composición química de los cinco materiales utilizados ..... 83
- Tabla 3.6. Índices de basicidad de las escorias vítreas de horno alto ..... 83
- Tabla 3.7. Fase vítrea y  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivo en las cenizas volantes ..... 84

 **Capítulo 4**

- Tabla 4.1.: Características físicas y químicas de las disoluciones alcalinas y nomenclatura empleada..... 96
- Tabla 4.2. Concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  y módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en el activador waterglass a partir de los cuales se forma el gel C-S-H primario, ensayo dinámico y estático .. 111
- Tabla 4.3.: Características físicas y químicas de las disoluciones alcalinas y nomenclatura empleada..... 114
- Tabla 4.4. Pendientes de las rectas de esfuerzo frente a velocidad (AAFAN8 y AAFAN10)..... 117
- Tabla 4.5. Pendientes de las rectas de esfuerzo frente a velocidad (AAFAN8Wg15, AAFAN8Wg25, AAFAN10Wg15 y AAFAN10Wg25) ..... 120
- Tabla 4.6. Tiempos de inicio, máximo y finalización de las señales de las pastas . 133
- Tabla 4.7. Ajustes lineales de las curvas de aparición del máximo ..... 135

 Capítulo 5

- Tabla 5.1. Resistencia residual (%) .....153
- Tabla 5.2. Grado de reacción en las pastas curadas a 28 días .....156
- Tabla 5.3.Elementos lixiviados a cada edad de ensayo (% peso).....157
- Tabla 5.4. Deconvolución de los espectros de <sup>27</sup>Si RMN MAS de las pastas de OPC, AAS-E y AAS-C.....164
- Tabla 5.5. LMC y relación  $\Sigma Q^2/Q^1_{gel}$  .....166
- Tabla 5.6. Relaciones Ca/Si en las muestras expuestas a la disolución 6M de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> .....170
- Tabla 5.7. Resistencia residual (%) .....177
- Tabla 5.8. Productos de reacción generados tras la activación alcalina en las pastas de AAFA curadas a 28 días .....179
- Tabla 5.9.Cationes lixiviados a cada edad de ensayo (% peso) .....180
- Tabla 5.10. Asignación de bandas de las pastas de AAFA-E .....188
- Tabla 5.11. Asignación de bandas de las pastas de AAFA-C.....189
- Tabla 5.12. Deconvolución de los espectros de <sup>27</sup>Si RMN MAS de las pastas de AAFA-E y AAFA-C .....197

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**



## Capítulo 1: Introducción

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 1.1.     | GENERALIDADES.....   | 3  |
| 1.2.     | CEMENTOS ALCALINOS.....  | 4  |
| 1.2.1    | Materiales ricos en calcio: $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ..... | 4  |
| 1.2.2.   | Materiales pobres en calcio: $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....             | 6  |
| 1.2.3.   | Activadores alcalinos .....  | 9  |
| 1.2.3.1. | Hidróxidos $(\text{R}(\text{OH}), \text{R}(\text{OH})_2)$ .....  | 10 |
| 1.2.3.2. | Sales de ácido débil $(\text{R}_2\text{CO}_3, \text{R}_2\text{S}, \text{RF})$ .....  | 11 |
| 1.2.3.3. | Sales de ácido fuerte $(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ .....   | 12 |
| 1.2.3.4. | Sales silíceas del tipo $\text{R}_2\text{O} \cdot (\text{n}) \text{SiO}_2$ .....   | 12 |
| 1.2.3.5. | Concentración del activador.....   | 17 |
| 1.2.4.   | Mecanismos de reacción.....  | 18 |
| 1.2.5.   | Productos de reacción de la activación alcalina.....   | 22 |
| 1.2.5.1. | Sistemas basados en escorias vítreas de horno alto .....   | 22 |
| 1.2.5.2. | Sistemas basados en aluminosilicatos (cenizas volantes).....   | 26 |
| 1.2.5.3. | Sistemas basados en mezclas de escorias vítreas de horno alto y cenizas volantes   | 28 |
| 1.3.     | COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS CEMENTOS ALCALINOS .....   | 31 |
| 1.3.1.   | Conceptos básicos de reología .....  | 31 |
| 1.3.2.   | Reología de los sistemas cementantes.....  | 36 |
| 1.4.     | DURABILIDAD DE LOS CEMENTOS Y HORMIGONES ALCALINOS.....  | 45 |
| 1.4.1.   | Resistencia al ataque por sulfatos $(\text{Na}_2\text{SO}_4$ y $\text{MgSO}_4)$ .....  | 46 |
| 1.4.2.   | Reacción álcali – árido .....  | 48 |
| 1.4.3.   | Resistencia al fuego .....   | 53 |
| 1.4.4.   | Resistencia a la penetración de cloruros.....  | 56 |
| 1.4.5.   | Resistencia a la carbonatación .....   | 58 |
| 1.4.6.   | Resistencia a ataques químicos (medios ácidos y básicos) .....   | 63 |
| 1.4.6.1. | Lixiviación .....  | 63 |
| 1.4.6.2. | Resistencia a medios básicos.....  | 66 |
| 1.4.6.3. | Resistencia a medios ácidos .....  | 66 |





### 1.1. GENERALIDADES

El cemento Portland (*Ordinary Portland Cement, OPC*) es el conglomerante hidráulico más empleado en el mundo, con una producción anual mundial de aproximadamente 4 billones de toneladas, de los cuales 157 millones de toneladas corresponden a Europa (según datos del CEMBUREAU 2013). Se estima que la producción crezca hasta los 5 billones de toneladas en 2030. A pesar de sus innumerables ventajas (relativo bajo coste, fácil disponibilidad de materias primas, por ser éstas muy abundantes en la corteza terrestre, aceptable durabilidad...), es, sin embargo, un material cuya fabricación es altamente contaminante, ya que requiere de gran cantidad de energía eléctrica y térmica (se necesitan alcanzar temperaturas superiores a 1400 – 1500 °C), explota recursos naturales (la obtención de materias primas ocasiona la destrucción de canteras naturales) y emite a la atmósfera gran cantidad de gases contaminantes, causantes del efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ). Se estima que por cada tonelada de cemento se emiten 0.94 t de  $\text{CO}_2$ , lo que contribuye a que entre el 7-9% de las emisiones totales de  $\text{CO}_2$  en el mundo, se deban al sector cementero. Las Conferencias Internacionales (Kioto, Copenhague, Lima, etc.) o las normativas medioambientales, obligan al sector cementero y a la comunidad científica a buscar soluciones para alcanzar el objetivo del desarrollo sostenible, ya sea a través de la eficiencia en los procesos o con el desarrollo de nuevos materiales conglomerantes más eco-eficientes.

Estos cementos eco-eficientes se definen como aquellos conglomerantes que se obtienen a través de procesos que requieren un gasto energético menor que el OPC y además con un menor impacto medio ambiental. La reutilización de diferentes residuos o subproductos industriales como sustitutos totales o parciales de los combustibles fósiles, de las materias primas en el proceso de fabricación del clínker o bien como adiciones activas al cemento Portland dan lugar a materiales más eco-eficientes.

Dentro de éstos cementos eco-eficientes también se encuentran otros con características muy diferenciadas de los OPC, y entre esos están los denominados cementos alcalinos (*Alkali-Activated Materials, AAMs*), que se definen como los conglomerantes resultantes de la interacción química de disoluciones fuertemente alcalinas y aluminosilicatos de distinta composición (altos y bajos contenidos en CaO) y origen (fundamentalmente residuos y subproductos industriales como las escorias de horno alto, cenizas volantes, residuos cerámicos...).

### 1.2. CEMENTOS ALCALINOS

Los cementos alcalinos son materiales obtenidos mediante un proceso químico (activación alcalina) que transforma un material de naturaleza aluminosilícica con estructura total o parcialmente amorfa en compactos esqueletos cementantes.

Estos conglomerantes están formados básicamente por dos componentes: un material de naturaleza aluminosilícica y un activador alcalino. Los aluminosilicatos susceptibles de ser activados alcalinamente se pueden dividir en dos grupos en función de su composición química:

- ✂ Materiales ricos en calcio, pertenecientes al sistema  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
- ✂ Materiales pobres en calcio, pertenecientes al sistema  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

#### 1.2.1 Materiales ricos en calcio: $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Dentro de este grupo destacan las **escorias vítreas de horno alto**.

Las escorias siderúrgicas de horno alto son el resultado de la combinación de la ganga ácida “arcillosa” del material de hierro y de las cenizas de azufre del coque (igualmente de carácter ácido), con la cal y la magnesia (ambos compuestos básicos) de las calizas más o menos dolomíticas utilizadas como fundentes. La formación de los constituyentes de la escoria tiene lugar por fusión a alta temperatura ( $\approx 1600$  °C). Las escorias vítreas se obtienen por el enfriamiento brusco de éste magna fluido desde 1400 °C hasta temperatura ambiente (Puertas 1993).

Los componentes mayoritarios de las escorias son: CaO (35 – 40%), SiO<sub>2</sub> (25 – 40%), MgO (5 – 12%) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 – 15%). Como constituyentes minoritarios se pueden encontrar S<sup>2-</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO y K<sub>2</sub>O, todos ellos con porcentajes inferiores al 1%. Los iones Al<sup>3+</sup> y Si<sup>4+</sup> actúan como formadores de red de la estructura del vidrio, mientras que los iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> lo hacen como modificadores de red, actuando como balance de carga en los tetraedros silicio y aluminio.

En las escorias siderúrgicas granuladas o peletizadas, mineralógicamente, entre el 90 – 95% de la escoria es material amorfo. En la escoria cristalizada, la fase cristalina presente principalmente es una disolución sólida de akermanita (2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>) y gehlenita (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>), denominada melillita. En función del carácter ácido o básico de las escorias, que se determina a través de la ecuación  $IB = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ , siendo  $IB > 1$  escoria

## 1. INTRODUCCIÓN

básica e  $IB < 1$  escoria ácida), pueden aparecer también otras fases cristalinas como merwinita ( $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) en escorias básicas y dióxido ( $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) en las ácidas (Puertas 1993).

Aunque está ampliamente aceptado que la reactividad de las escorias depende de su composición química y de su estructura vítrea, Pal et al. (2003) concluyeron que aunque la estructura vítrea es fundamental en la reactividad, no existe una correlación exacta entre ellas y por lo tanto, no hay garantía de que un gran contenido en fase vítrea implique directamente una escoria muy reactiva. Sin embargo, un parámetro que permite estimar la reactividad potencial intrínseca de las escorias es el grado de depolimerización (DP). Duxson y Provis (Duxson y Provis 2008) desarrollaron una ecuación que permite calcularlo:

$$DP = \frac{n(CaO) - 2n(MgO) - n(Al_2O_3) - n(SO_3)}{n(SiO_2) - 2n(MgO) - 0.5n(Al_2O_3)} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Esta relación se encuentra típicamente en valores entre 1.3 y 1.5; valores superiores implican una mayor depolimerización y por lo tanto una mayor reactividad de la red de silicatos en la escoria.

Estos mismos autores indican que las reacciones en la escoria vítrea están controladas por el tamaño de las partículas; de manera que aquellas con un tamaño  $> 20 \mu m$  reaccionan más lentamente mientras que las que tienen un tamaño  $< 2 \mu m$  reaccionan completamente en aproximadamente las primeras 24 horas. Estos estudios evidenciaron que la distribución del tamaño de partícula puede ser utilizada como un control en el desarrollo resistente de los cementos, morteros y hormigones basados en escorias vítreas activadas alcalinamente así como en cementos con escorias (Duxson y Provis 2008, Li et al. 2010).

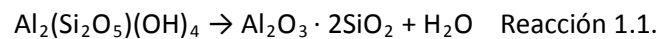
En términos generales, las escorias vítreas deben cumplir una serie de requisitos para ser susceptibles a ser activadas alcalinamente (Puertas 1993, Li et al. 2010, Duxson y Provis 2008, García-Lodeiro et al. 2015):

- ✂ Ser escorias granuladas o peletizadas (sometidas a enfriamiento rápido) con contenidos en fase vítrea superiores al 85%.
- ✂ Contener desorden estructural, es decir, la fase vítrea debe encontrarse poco polimerizada.
- ✂ Tener un índice de basicidad superior a 1, ya que las escorias básicas son las que presentan un mayor potencial hidráulico.
- ✂ Presentar una superficie específica con valores entre 400 y 600  $m^2/Kg$ .

### 1.2.2. Materiales pobres en calcio: $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

En este segundo grupo de materiales cabe destacar el **metacaolín** y **las cenizas volantes de tipo F** (con contenidos en CaO inferiores al 10% en masa).

El **metacaolín** es un aluminosilicato que ha sido térmicamente activado y que posee gran actividad puzolánica. Es el resultado de la calcinación de la caolinita (mineral que caracteriza a la mayor parte de los caolines) a temperaturas de entre 650 – 800 °C en función de la pureza y la cristalinidad de la arcilla de partida. La deshidroxilación de la caolinita sigue la siguiente reacción (Li et al 2010, Shi et al. 2006):



Si la temperatura de calcinación supera los 900 °C se forman compuestos cristalinos como mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y gel de sílice amorfo, disminuyendo la reactividad del metacaolín.

El metacaolín está formado por una serie de capas alternadas de silicatos y aluminatos, en los cuales el silicio presenta un índice de coordinación de 4 (tetraédrico), mientras que el aluminio presenta índices de coordinación de 4, 5 y 6. La estructura del metacaolín aparece desordenada si se analiza a través de Difracción de Rayos X, sin embargo, debido a que proviene de la deshidroxilación de la caolinita, que sí presenta orden estructural, se asume que puede mantener algo de orden remanente. Por otra parte, el tratamiento térmico, al eliminar los grupos hidroxilo de la estructura de la arcilla induce una tensión que hace aumentar la reactividad de la arcilla (Provis y Van Deventer 2009).

El hecho de poder emplear el metacaolín como fuente de aluminosilicatos en activación alcalina depende principalmente del tamaño de partícula. En general, las partículas de metacaolín deben tener un tamaño inferior a 5  $\mu\text{m}$  y un tamaño de grano de arcilla del orden de 20 nm (Li et al. 2010).

Granizo (1998) estudió los productos de hidratación del metacaolín empleando distintos activadores alcalinos: la utilización de NaOH conduce a un aluminosilicato hidratado amorfo de fórmula general  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ , mientras que el empleo de mezclas de waterglass y NaOH el aluminosilicato que se forma tiene como fórmula  $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{H}_6\text{O}_{13}$  y con mayores resistencias mecánicas que los anteriores, independientemente del activador empleado. La concentración y volumen del activador determinan el comportamiento resistente del producto final.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las **cenizas volantes** son un subproducto de la combustión del carbón mineral en la generación de energía eléctrica en centrales termoeléctricas, se obtienen por precipitación mecánica o electrostática del polvo en suspensión comprendido en los gases procedentes de la combustión del carbón.

Las cenizas volantes están formadas por los restos de arcillas, arena y materia orgánica que está presente en el carbón. Estos compuestos se funden en el horno de combustión y son sometidos a un enfriamiento rápido en aire que produce pequeñas partículas esféricas. Sin embargo, presentan fases cristalinas, normalmente mullita, cuarzo y óxidos de hierro, así como heterogeneidades entre las partículas. Por ello, las cenizas volantes son materiales de composición variable que depende, no solo de las características del carbón de origen, sino también del proceso de combustión y enfriamiento al que han sido sometidas (Provis y Van Deventer 2009, Duxson y Provis 2008).

Aunque la composición de las cenizas volantes es altamente variable, los constituyentes principales son los siguientes: sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y partículas inquemados de carbón así como pequeñas cantidades (por debajo del 5%) de  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ , álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ) y trazas de óxidos de titanio, vanadio, manganeso, etc. (García-Lodeiro et al. 2015).

Según la norma ASTM C618-08a las cenizas volantes se pueden clasificar en dos tipos en función de su contenido en  $\text{CaO}$ :

- ✦ Ceniza volante tipo F: Presentan contenidos en  $\text{CaO}$  inferiores al 10%. Son el resultado de la calcinación de carbón tipo antracita o bituminoso. Es el tipo más frecuente de ceniza volante así como el más empleado en el sector de la construcción. Los óxidos mayoritarios que la componen son el  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos de hierro y su pH suele ser superior a 10. Es el tipo de ceniza empleada en activación alcalina.
- ✦ Ceniza volante tipo C: Son cenizas con altos contenidos en  $\text{CaO}$ , de entre el 15 – 30%. Se producen en la calcinación de carbones sub-bituminosos o lignitos.

El tamaño de partícula en las cenizas volantes es variable, aunque, como norma general, el 50% de las partículas presentan diámetros de entre 30 – 40  $\mu\text{m}$ . Su superficie específica puede variar entre 250 y 500  $\text{m}^2/\text{kg}$  y su densidad entre 2200 y 2500  $\text{kg}/\text{m}^3$  (García-Lodeiro et al. 2015).

## 1. INTRODUCCIÓN

En términos generales, las cenizas volantes deben cumplir una serie de requisitos para ser susceptibles a ser activadas alcalinamente (Fernández-Jiménez y Palomo 2003a):

- ✦ Contener menos de un 5% de material inquemado.
- ✦ Tener contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferiores al 10%.
- ✦ Tener bajos contenidos de  $\text{CaO}$ .
- ✦ La cantidad de  $\text{SiO}_2$  reactiva debe estar entre el 40 – 50%.
- ✦ Entre el 80 – 90% de las partículas tienen que tener un tamaño de partícula inferior a 45  $\mu\text{m}$ .
- ✦ Tener una proporción de fase vítrea > 50%.

En el diagrama ternario  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  se muestran los rangos composicionales de los dos materiales susceptibles a ser activados alcalinamente que se emplean en la presente Tesis Doctoral (Figura 1.1.) en comparación con el OPC: las escorias vítreas de horno alto (*BlastFurnaceSlag, BFS*) y las cenizas volantes (*FlyAsh, FA*).

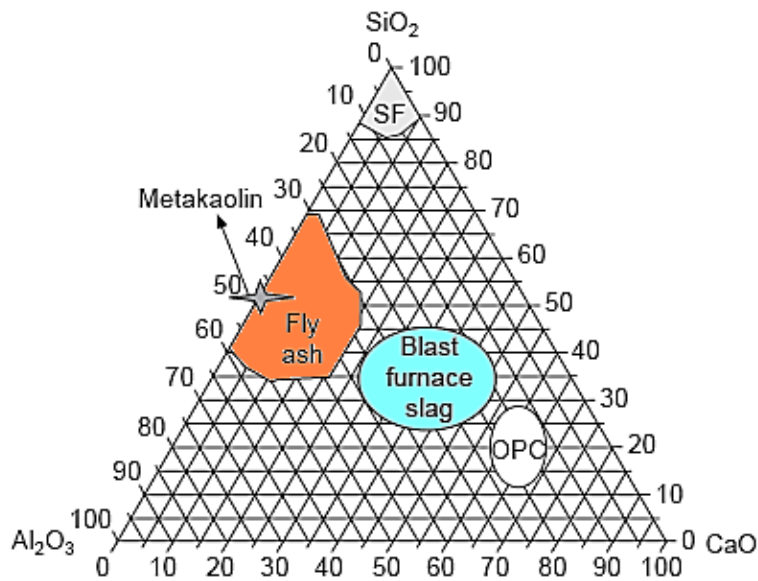


Figura 1.1. Diagrama ternario  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  con los rangos composicionales de distintos materiales (García-Lodeiro et al. 2015)

### 1.2.3. Activadores alcalinos

Los activadores son un componente esencial de los cementos alcalinos, ya que de ellos dependen las futuras propiedades de los cementos, morteros y hormigones que se fabriquen.

Una sustancia activadora debe cumplir los siguientes requisitos:

- ✂ Acelerar la solubilización de los materiales
- ✂ Favorecer la formación de hidratos o productos de reacción de baja solubilidad
- ✂ Favorecer la formación de una estructura compacta con los productos de reacción formados

La solubilización de la escoria se produce tanto a pH ácidos como a pH básicos ( $\text{pH} < 2$  y  $\text{pH} > 12$ ) (ver Figura 1.2.) pero, tan solo a pH básicos se produce la formación de compuestos hidratados estables. En general, las escorias vítreas se activan en condiciones de alcalinidad moderada (Fernández-Jiménez 2000, Shi et al. 2006) por ello, los activadores alcalinos son compuestos alcalinos o alcalinotérreos como hidróxidos ( $\text{ROH}$ ,  $\text{R(OH)}_2$ ), sales de ácido débil ( $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{RF}$ ), sales de ácido fuerte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) y sales silíceas del tipo  $\text{R}_2\text{O} \cdot (n) \text{SiO}_2$ , donde R es un ion alcalino del tipo Na, K o Li.

Por otra parte, la solubilización de las cenizas volantes solo se produce a pH básicos ( $\text{pH} > 12$ ), y en condiciones mucho más agresivas, de mayor alcalinidad que las escorias, siendo además necesario el empleo de temperatura (entre 60 y 200 °C) para favorecer la disolución de las cenizas volantes así como la formación de productos de reacción estables. Los activadores alcalinos empleados son hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos o mezclas de los dos que generen condiciones de alta alcalinidad.

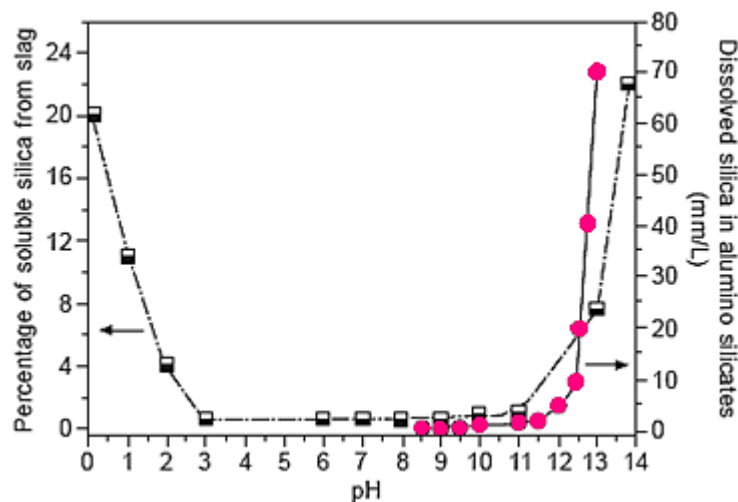


Figura 1.2. Cantidad de sílice soluble de la escoria (negro) y de las cenizas volantes (rosa) en función del pH de la disolución activadora (García-Lodeiro et al. 2015)

## 1. INTRODUCCIÓN

De igual forma, la solubilidad de las especies de aluminio que forman parte de las escorias y de las cenizas volantes aumenta tanto a pH ácido como básico, con un mínimo alrededor de 6.3 (ver Figura 1.3.). En el diagrama de solubilidad del aluminio se puede observar que cuando existe un medio ácido, el catión que prevalece es el  $\text{Al}^{3+}$  aunque coexiste con especies como  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  y  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , mientras que, en medio básico la especie predominante es el  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Estas últimas especies son las que reaccionan con la sílice disuelta en el medio para formar los productos de reacción.

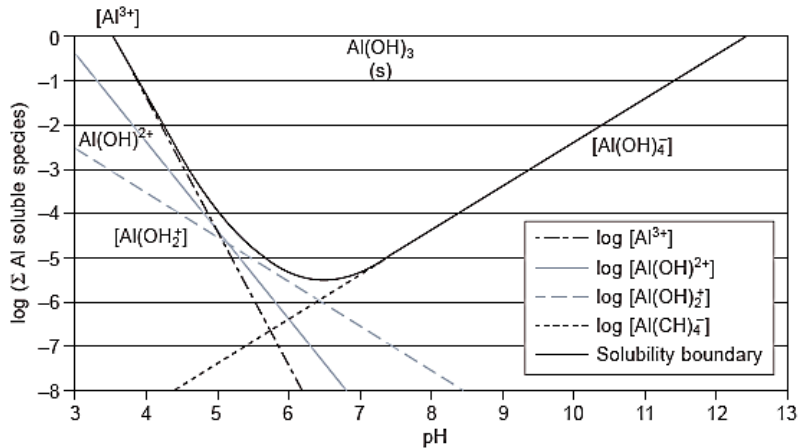


Figura 1.3. Diagrama de solubilidad del aluminio en función del pH (García-Lodeiro et al. 2015)

### 1.2.3.1. Hidróxidos ( $\text{R}(\text{OH})$ , $\text{R}(\text{OH})_2$ )

Los hidróxidos más empleados como activadores alcalinos son los de sodio o potasio. Los de litio, rubidio y cesio no se emplean debido a su elevado coste y su escasez. Los cationes presentes en el activador juegan un papel importante en la activación ya que mantienen la neutralidad eléctrica que se produce cuando los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  son reemplazados por los tetraedros de  $\text{AlO}_4^-$  en la estructura del gel (principal producto de reacción de la activación alcalina).

Las disoluciones de NaOH y KOH presentan un pH elevado, superior a 13, con un alto contenido de iones  $\text{OH}^-$ . Estos iones catalizan la disolución de los cationes  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  induciendo la hidrólisis de los enlaces  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  y  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  y, permitiendo, por lo tanto, el paso de estas especies a la disolución (Glukhovskiy 1967). Los iones  $\text{OH}^-$  no solo catalizan la hidrólisis de los enlaces sino que permiten alcanzar los valores de pH requeridos para iniciar la disolución de los precursores y promover las reacciones de condensación posteriores.



En el caso de las escorias, que son ricas en CaO, altas concentraciones de grupos OH<sup>-</sup> son desfavorables ya que el Ca<sup>2+</sup> es menos soluble a estos pH elevados, empleándose tradicionalmente concentraciones del orden de 2 – 4M. De lo anteriormente expuesto se extrae que, en el caso de las cenizas volantes es necesario emplear concentraciones mucho más altas (8 o 10M) para poder hidrolizar el silicio y el aluminio presente en el material de partida (Fernández-Jiménez y Palomo 2005a).

Cuando se emplean NaOH y KOH en la activación alcalina de cenizas volantes, se observa que aunque el KOH ataca al componente vítreo de la ceniza los productos de reacción permanecen adheridos a las partículas esféricas originales sin que se produzca la dispersión de éstos por todo el sistema, dejando huecos en la matriz. Con lo que se deduce que el KOH es un activador menos energético o más lento que el NaOH (Palomo et al. 2004a).

Un problema asociado al empleo de hidróxidos como activadores es la formación de eflorescencias de carbonatos o bicarbonatos alcalinos cristalizados en la superficie. Estas eflorescencias son el resultado de la interacción del CO<sub>2</sub> atmosférico con esas altas concentración de hidróxidos necesarias para la activación alcalina de los aluminosilicatos (Provis y van Deventer 2009, 2014a).

### 1.2.3.2. Sales de ácido débil (R<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>S, RF)

En la activación alcalina con disoluciones de carbonatos se utilizan carbonatos sódicos, los carbonatos de otros metales alcalinos no se suelen emplear. El interés en el empleo de este tipo de compuestos radica en que su producción está asociada a un menor impacto ambiental que la producción de hidróxidos o disoluciones de silicato sódico (Provis et al. 2014a, García-Lodeiro et al. 2015).

Cuando se emplean como activadores alcalinos de escorias vítreas se obtienen menores resistencias a edades tempranas que cuando se activan con hidróxido sódico o silicatos sódicos. Esto es debido a que la presencia de un alto contenido en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> origina la formación de un CaCO<sub>3</sub> o carbonatos sódico – cálcicos, pobremente cristalizados, que precipitan ralentizando el proceso de activación de la escoria, afectando al fraguado y endurecimiento iniciales. A edades más avanzadas ese efecto se minimiza y las resistencias mecánicas llegan a ser superiores que en los materiales activados con NaOH (Fernández-Jiménez y Puertas 2001).

El pH de las disoluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es significativamente menor que el de las disoluciones de  $\text{NaOH}$ , por ello, este tipo de disoluciones solamente se emplean en la activación alcalina de escorias vítreas (que requieren menores valores de pH para ser solubilizadas). Fernández-Jiménez et al. (2006) emplearon mezclas de hidróxidos y carbonatos de sodio en la activación alcalina de cenizas volantes encontrando que reaccionaban pobremente para dar productos porosos, no quedando clara la contribución específica de los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  en la activación. En cualquier caso, la menor reactividad de las cenizas volantes en estas condiciones se debe a la baja alcalinidad del sistema (Provis 2009).

### 1.2.3.3. Sales de ácido fuerte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

La activación alcalina con sulfatos es la menos común de todas las aquí presentadas y solamente se emplea en la activación de escorias.

La activación de la escoria con una disolución saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que posee un pH relativamente bajo ( $\approx 7$ ) es un proceso lento. Para acelerar la activación, es necesario añadir una cantidad suficiente de iones hidroxilos.

La activación por yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) proporciona un medio alcalino de menor basicidad pero, al igual que en el caso anterior, aumentando el pH del medio la reacción de la escoria se acelera. Así, para valores de pH próximos a 12 se favorece la disolución de la escoria y la posterior formación de etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) estable. Lo que hace que la reacción progrese más rápidamente porque la etringita hace que la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en la fase líquida descienda, lo cual favorece que se siga produciendo la disolución de la escoria. Estos datos indican que aunque el yeso acelera la reacción de hidratación de la escoria, es menos efectivo como activador en ausencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ya que el medio no es lo suficientemente básico. (Fernández-Jiménez 2000).

### 1.2.3.4. Sales silíceas del tipo $\text{R}_2\text{O} \cdot (n) \text{SiO}_2$

Las disoluciones de estas sales están formadas por una combinación de óxidos de metales alcalinos y de sílice con agua, cuya fórmula general es:  $x\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}$ , donde R = Na, K o Li y x = relación molar. De los tres silicatos alcalinos el más utilizado en los procesos de activación alcalina es el silicato sódico hidratado.

## 1. INTRODUCCIÓN

Estas disoluciones contienen una mezcla de iones distribuidos en forma de polímeros, monómeros ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) y dímeros ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ), cuya distribución depende de su relación molar y de la concentración de la disolución. Así pues, una disolución con una relación molar ( $\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}$ ) baja (1/1) está formada principalmente por monómeros y dímeros, mientras que una disolución con una alta relación molar (3.3/1) es más rica en especies poliméricas. La relación molar puede ser modificada o bien por dilución con agua desionizada o por una adición extra de álcalis.

El silicato sódico hidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) se denomina comúnmente waterglass. Esta disolución presenta valores de pH intermedios entre las disoluciones de NaOH y las de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a igual concentración de iones sodio. Las disoluciones comerciales de silicato sódico presentan relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  variables entre 1.60 y 3.85. Los dos parámetros más importantes que hay que tener en cuenta en cuanto a su empleo como activador alcalino son, la concentración de sílice y la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (Shi et al. 2006).

En la activación alcalina de escorias vítreas el waterglass no solo promueve la disolución de la escoria sino que contribuye a la formación de productos de reacción debido a que el silicato que aporta la disolución reacciona con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  provenientes de la disolución de la escoria. Por ello, Wang et al. (1994) estudiaron como afecta la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en las resistencias mecánicas desarrolladas por morteros de escorias activadas alcalinamente empleando módulos de silicato ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) variables entre 0 y 3. Dichos autores emplearon a su vez tres tipos de escorias vítreas distintas, ácidas, básicas y neutras. Los diferentes módulos de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  se obtuvieron incorporando NaOH a la disolución de waterglass. En la Figura 1.4. se muestran los resultados en cuanto a resistencia mecánica de los morteros a 28 días de curado que obtuvieron empleando los distintos módulos.

Estos autores concluyeron que los módulos de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  óptimos en cuanto a alcanzar las mayores resistencias mecánicas están entre 0.75 y 1.25 para escorias ácidas, 0.9 y 1.3 para escorias neutras y 1.0 y 1.5 para escorias básicas.

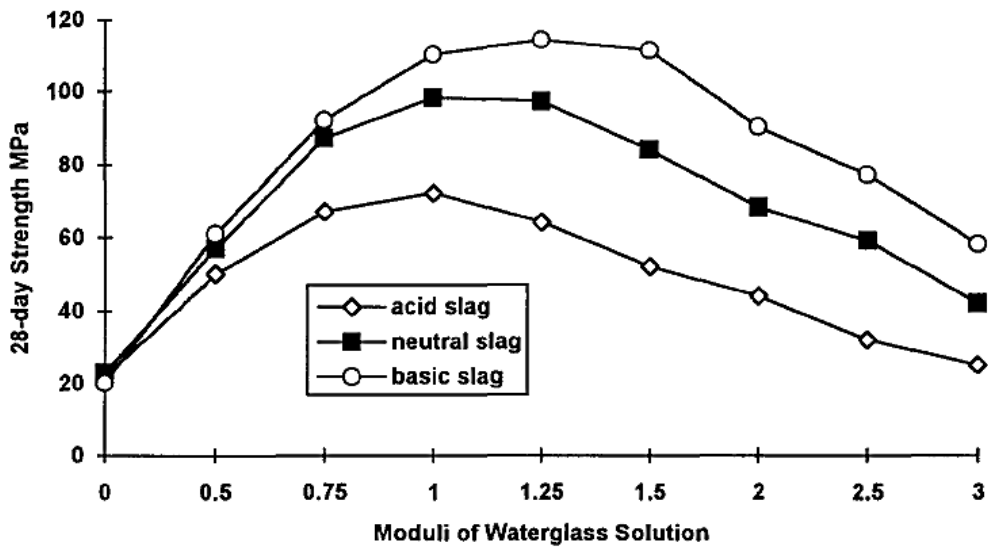


Figura 1.4. Influencia del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en las resistencias mecánicas de escorias activadas alcalinamente (Wang et al. 1994)

La influencia del tipo de activador alcalino en el desarrollo resistente de sistemas de AAS (*Alkali-Activated Slag*) ha sido ampliamente estudiada, uno de los estudios más representativos fue llevado a cabo por Wang et al. (1994). Estos autores emplearon seis disoluciones activadoras distintas,  $2\text{MNa}_2\text{SO}_4$ ,  $4\text{MNaOH}$ ,  $2\text{MNa}_2\text{CO}_3$ ,  $1.75\text{MWg}(1)$ ,  $2\text{MWg}(1)$  y  $2\text{MWg}(1.5)$  donde M es la concentración molar y el número indicado entre paréntesis es el módulo de silicatos. Los resultados que obtuvieron muestran que las mayores resistencias mecánicas se consiguen al emplear disoluciones de waterglass con módulos de silicatos ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) comprendidos entre 1 y 1.5 (Figura 1.5.).

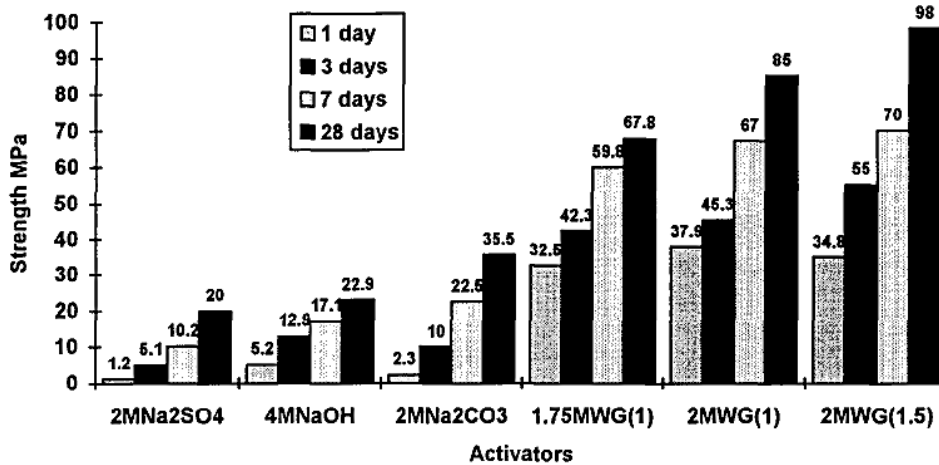


Figura 1.5. Resistencia mecánica a compresión de AAS (Wang et al. 1994)

## 1. INTRODUCCIÓN

Fernández-Jiménez et al. (1999) corroboraron estos resultados realizando un diseño de experimentos en el que estudiaron la influencia de diversos factores (superficie específica de la escoria de partida, temperatura de curado, concentración y naturaleza del activador), en las resistencias mecánicas de morteros de AAS. Encontrando que la naturaleza del activador era el factor más significativo para un óptimo desarrollo resistente. En función de las resistencias mecánicas que obtuvieron, el orden de los activadores alcalinos seguía la secuencia siguiente:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \gg \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$ .

En el caso de la activación alcalina de cenizas volantes con waterglass hay que tener en cuenta que es necesario mantener un sistema con un pH alto y con altos niveles de  $\text{Si}^{4+}$  soluble, es decir, es necesario incorporar NaOH en una concentración lo suficientemente elevada como para que se produzca la disolución de la ceniza pero mantener a su vez una cantidad óptima de  $\text{SiO}_2$  en disolución que estimule la formación de productos de reacción.

Criado et al. (2008) estudiaron a través de  $^{29}\text{Si}$  RMN el efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en la cantidad de silicato sódico así como en su grado de polimerización. Para ello, mantuvieron una concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  (en función a la masa del ligante) prácticamente constante del 8% variando la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Las relaciones empleadas fueron 0.19 (W15), 0.69 (W50) y 1.17 (W85). Los resultados que obtuvieron se muestran en la Figura 1.6. Cuando la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  es 0.19 el silicio se encuentra formando parte de monómeros, al aumentar dicha relación a 0.69 aparecen también dímeros y trímeros cíclicos, cuando la relación alcanza el valor más elevado (1.17) se observa también la presencia de unidades tetrámeros cíclicos puente. En la Figura 1.6. además de los resultados anteriormente mencionados, aparecen también los resultados correspondientes a la disolución W100 (sin  $\text{Na}_2\text{O}$  adicional) donde las especies de silicato se corresponden a unidades mucho más polimerizadas (Criado 2007a). Es decir, un aumento en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  lleva asociado un aumento de la polimerización.

## 1. INTRODUCCIÓN

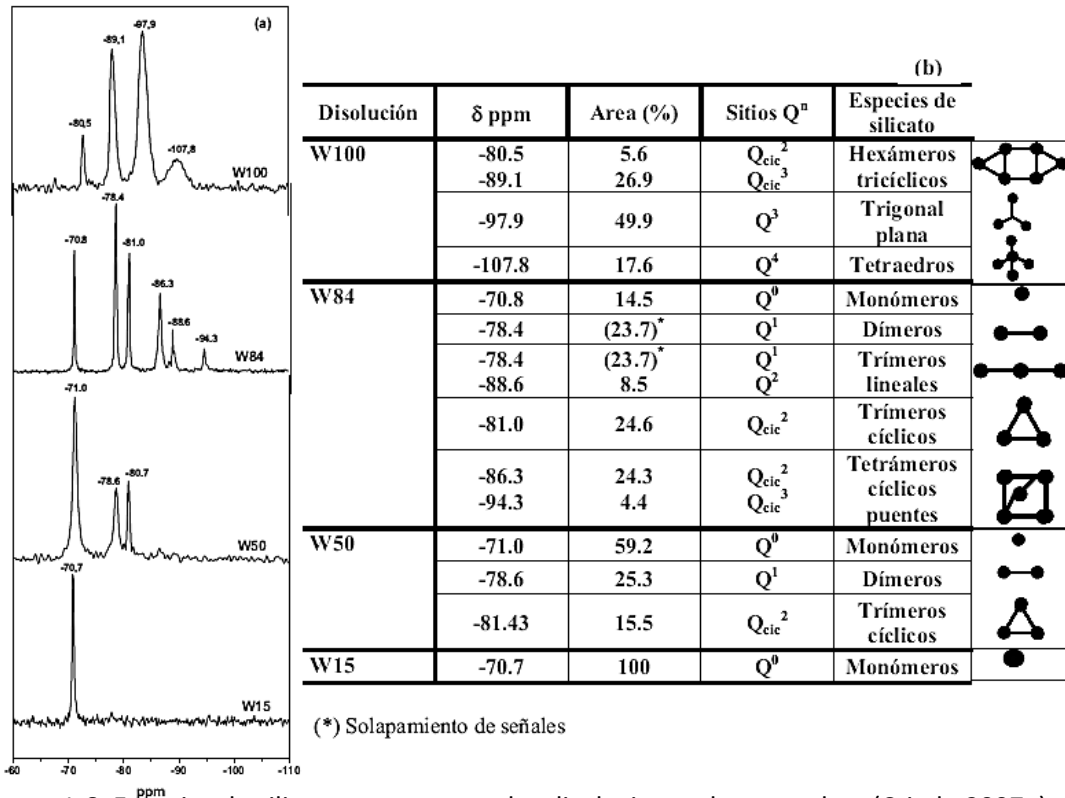


Figura 1.6. Especies de silicato presentes en las disoluciones de waterglass (Criado 2007a)

El grado de polimerización de las especies de silicato afecta a la formación de los productos de reacción de los aluminosilicatos (tanto cenizas volantes como metacaolines). A este respecto, Criado et al. (2008) concluyeron que la presencia de monómeros y dímeros acorta el tiempo de formación de productos de reacción, pero un alto porcentaje de dímeros, aunque acelera la reacción, conlleva la formación de productos termodinámicamente inestables. La presencia de especies más polimerizadas (silicatos cíclicos) conduce a geles inicialmente más estables que retardan la disolución de la ceniza volante. Por otra parte, Duxson et al. (2005) determinaron un rango de valores de módulo de silicatos,  $0.5 < \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 1.0$ , óptimo para la activación alcalina de aluminosilicatos.

Fernández-Jiménez y Palomo (2005a) estudiaron el efecto de la naturaleza del activador en los sistemas de cenizas volantes activadas alcalinamente, para ello emplearon como activadores alcalinos NaOH, disoluciones de waterglass y mezclas de NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, manteniendo siempre el pH > 12, encontrando que las mejores resistencias mecánicas se obtenían al emplear disoluciones de waterglass, la presencia de sílice soluble afecta notablemente al desarrollo resistente del material. En contrapunto, las menores resistencias mecánicas se obtuvieron al emplear las mezclas de NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 1.2.3.5. Concentración del activador

En la activación alcalina de las escorias vítreas, un factor determinante es la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  (en función a la masa del ligante). Wang et al. (1994) observaron que al aumentar el porcentaje de óxido de sodio (con concentraciones de entre el 2 y el 8%), se veían incrementadas las resistencias mecánicas, pero a partir del 5.5% dichos incrementos no solo no eran significativos sino que se formaban eflorescencias debidas al exceso de álcalis en el sistema. Adicionalmente, no recomiendan el empleo de concentraciones elevadas, debido también a factores económicos.

Fernández-Jiménez et al. (1999) confirmaron estos resultados, recomendando a su vez concentraciones de  $\text{Na}_2\text{O}$  de entre el 3 y el 5%, ya que valores inferiores retrasan la activación de las escorias y valores superiores originan, como se ha comentado anteriormente, la aparición de eflorescencias.

Así mismo, Palomo et al. (2004a) analizaron los productos de reacción de cenizas volantes activadas con disoluciones de hidróxidos con concentraciones molares de entre 8 y 18M y con concentraciones de  $\text{Na}_2\text{O}$  de entre el 5 y el 15%, respectivamente, encontrando, que a mayor concentración del activador se obtenía una matriz más densa formada por un material cuasi-vítreo, que se traducía en unas mayores resistencias mecánicas.

### 1.2.4. Mecanismos de reacción

La **activación alcalina de las escorias** es un proceso complejo, los productos de reacción se forman a través de procesos de disolución y precipitación durante los primeros momentos de reacción, mientras que las últimas etapas continúan por mecanismos en estado sólido, produciéndose reacciones de poli-condensación (Wang y Scrivener 1995, Li et al. 2010).

El proceso comienza con la destrucción de los enlaces Ca–O, Mg–O, Si–O–Si, Al–O–Al y Al–O–Si de la escoria de partida, después se forma una capa de Si–Al por toda la superficie de los granos de escoria para finalmente producirse los productos de reacción (Li et al. 2010).

Los principales mecanismos que controlan dichas reacciones en estado sólido son de tres tipos (Fernández-Jiménez y Puertas 1997):

- ✘ Reacción química de nucleación y crecimiento de fases hidratadas
- ✘ Interacciones “phaseboundary”
- ✘ Procesos de difusión a través de la capa de productos de hidratación

Estos mecanismos se pueden describir a través de las siguientes etapas: Inicial, inducción, aceleración, deceleración y finalización (Fernández-Jiménez et al. 1996):

La etapa inicial es un proceso muy rápido en el que se disuelve el borde del grano de escoria y precipitan los primeros productos de reacción, que recubren al grano de escoria creando una capa semiprotectora; después tiene lugar un proceso lento de inducción en el que se sigue disolviendo la escoria. Cuando los iones ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ) y ( $\text{Ca}^{2+}$ ) alcanzan la saturación, precipitan de forma masiva (aceleración). En las etapas de deceleración y finalización las reacciones entre la escoria y la disolución van terminando.

La influencia de la naturaleza del activador alcalino en los mecanismos de reacción fue estudiada a través de calorimetría de conducción isoterma por Fernández-Jiménez (2000). En la Figura 1.7 se muestran las curvas calorimétricas correspondientes a dicho estudio, donde el pico que aparece se corresponde con las etapas de aceleración y deceleración. Cuando la escoria era activada con NaOH el pico era más intenso y aparecía a tiempos más cortos. La activada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presentaba períodos de inducción más largos y de aceleración menos intensos mientras que las pastas activadas con waterglass presentaban un comportamiento intermedio.





## 1. INTRODUCCIÓN

### ✦ Segunda etapa: Coagulación – Condensación

Esta segunda etapa se caracteriza por la acumulación de los productos formados anteriormente que conduce a un mayor contacto y a la formación de una estructura coagulada (Figura 1.9.). La velocidad de poli-condensación viene determinada por los iones disueltos y la existencia de las condiciones óptimas necesarias para la precipitación del gel. La condensación del ácido silícico se ve favorecida por valores de  $\text{pH} > 7$ . El ion  $\text{OH}^-$  actúa como catalizador de la reacción, por ello, el desarrollo de resistencias mecánicas del material viene asociado a un descenso en el pH de la fase líquida.

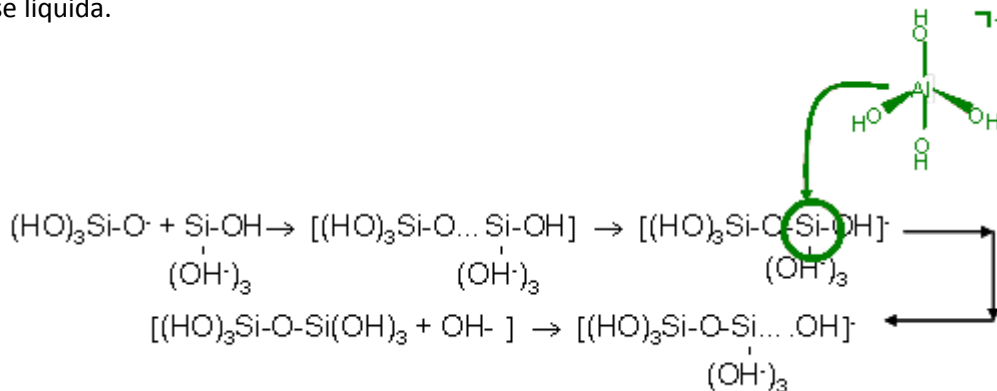


Figura 1.9. Segunda etapa de la activación alcalina de aluminosilicatos(García-Lodeiro et al. 2015)

### ✦ Tercera etapa: Condensación – Cristalización

La presencia de partículas provenientes de la fase sólida inicial y las micro-partículas de la condensación favorecen la precipitación de los productos; su composición final viene determinada por la composición de la fase inicial, la naturaleza del componente vítreo y las condiciones de endurecimiento (Criado 2007, Shi et al. 2011 y Fernández-Jiménez y Palomo 2009).

Basándose en el modelo de Glukhovsky, Palomo et al. (2005a) propusieron un modelo gráfico para el desarrollo micro-estructural de estos cementos alcalinos que se muestra en la Figura 1.10. Para ello, estos autores se basaron en estudios de FTIR y RMN-MAS. Este modelo fue revisado posteriormente por varios autores (Palomo et al. 2005a, Fernández-Jiménez et al. 2005b, Duxson et al. 2007 y Shi et al. 2011).

En la primera etapa se disuelve el material vítreo/amorfo en contacto con la disolución alcalina ( $\text{pH} > 10$ ), los aluminatos y los silicatos disueltos son monómeros. La velocidad de la disolución de estas especies viene determinada por el pH del medio y por la posible presencia de otros componentes en el sistema.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las moléculas pequeñas se aglutinan formando moléculas más grandes que precipitan para formar un gel que contiene un pequeño grado de orden estructural. En esta etapa prevalece la formación de un producto meta-estable rico en aluminio. Los tetraedros de Si y Al se unen inicialmente para formar anillos que contiene cuatro tetraedros secundarios (alternando aluminio y silicio). Los cationes que neutralizan la carga eléctrica resultante de la sustitución de silicio por aluminio se colocan en huecos en la estructura.

El producto intermedio se caracteriza por un elevado contenido en aluminio, que se denomina Gel 1 ( $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$ ). Su formación se explica por la elevada concentración de iones  $\text{Al}^{3+}$  que contiene el medio en las primeras horas de reacción, ya que los enlaces Al–O son más débiles que los enlaces Si–O.

Con el progreso de la reacción se disuelven más enlaces Si–O favoreciendo la evolución del Gel 1, formado inicialmente, a un Gel 2 más rico en silicio con relaciones  $\text{Si}/\text{Al} \approx 2$ . Este aumento de la relación Si/Al conlleva a su vez un aumento de las propiedades mecánicas de los geles de aluminosilicatos (Fernández-Jiménez et al. 2006b). En el Gel 2 existe un orden tridimensional pero solo a escala atómica o nanométrica; en la escala micro-estructural el gel es amorfo y su composición varía en función del tipo de activador empleado (Shi et al. 2011).

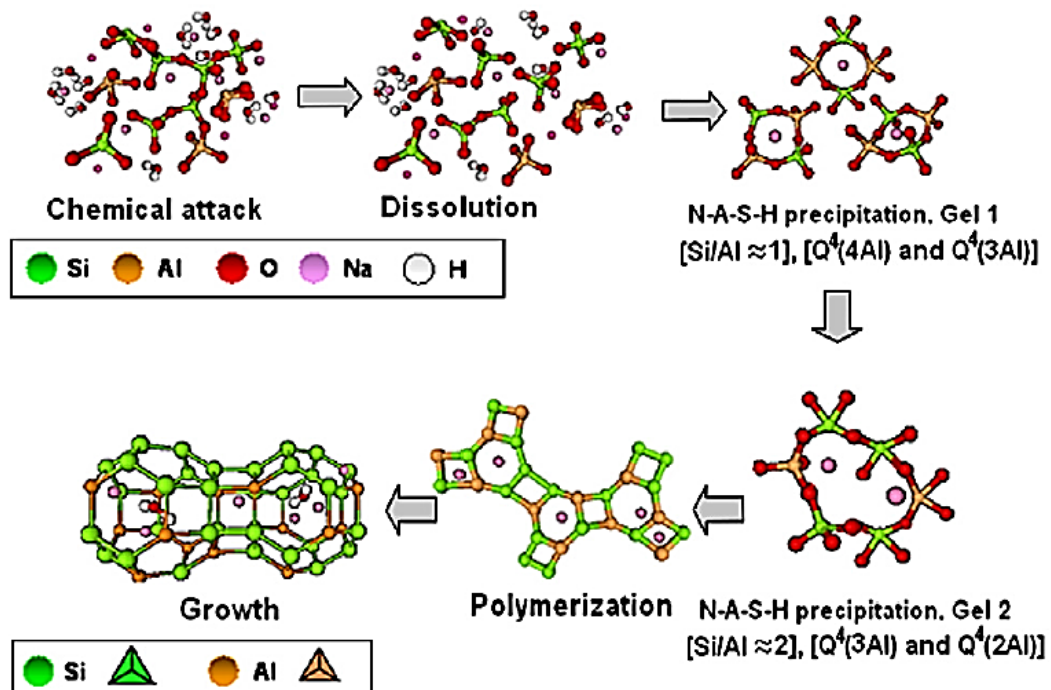


Figura 1.10. Modelo descriptivo de la formación de aluminosilicatos (Fernández-Jiménez et al. 2005b, Shi et al. 2011)

### 1.2.5. Productos de reacción de la activación alcalina

#### 1.2.5.1. Sistemas basados en escorias vítreas de horno alto

El principal producto de reacción de la activación alcalina de escorias vítreas es un aluminosilicato cálcico hidratado pobremente cristalino, denominado **Gel C-A-S-H**. Este gel es similar al gel C-S-H encontrado en las pastas de OPC, tiene una estructura desordenada tipo tobermorita, formado por cadenas de silicatos tetraédricamente coordinados, dichas cadenas se repiten periódicamente a intervalos de tres tetraedros, estructuras *drierketten*, de forma que cada cadena está constituida por  $(3n - 1)$  tetraedros. Dos de los tetraedros se encuentran unidos a una lámina central de Ca-O. En estas cadenas el aluminio podría sustituir al silicio en los tetraedros puente, incorporando cationes alcalinos entre las capas para compensar el balance de carga (Richardson et al. 1993, Andersen et al. 2004) (Figura 1.11.).

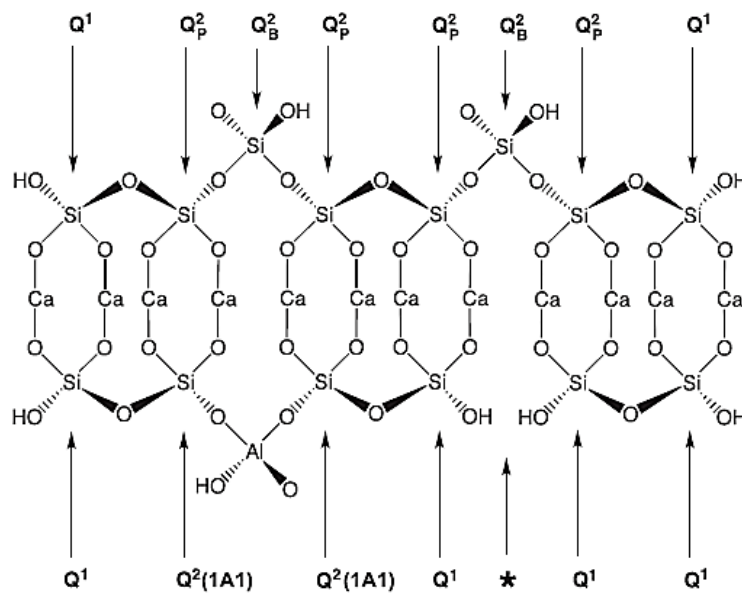


Figura 1.11. Representación esquemática del gel C-S-H (Andersen et al. 2004)

Aunque entre el gel C-S-H y el gel C-A-S-H existen notables diferencias: la relación Ca/Si es menor (entre 0.8 y 1.2 frente a relaciones superiores a 1.7 en el OPC), mayores longitudes de cadena (13 tetraedros frente a 3 – 5 en el C-S-H). Las cadenas del gel C-A-S-H incorporan mayor cantidad de aluminio formando puentes y cationes Na<sup>+</sup> para compensar el balance de carga producido por la sustitución de silicio por aluminio. (Fernández-Jiménez 2000, Fernández-Jiménez et al. 2003b, Puertas et al. 2004).

## 1. INTRODUCCIÓN

En general, la estructura y composición del gel C–A–S–H depende del proceso de activación de la escoria vítrea que depende a su vez del activador empleado, Fernández-Jiménez et al. (2003b) estudiaron a través de RMN – MAS el gel proveniente de la activación de la escoria empleando varios activadores: Cuando se empleaba silicato sódico (waterglass) el gel formado contenía una mayor cantidad de iones condensados, con altos contenidos en unidades  $Q^2$  y  $Q^3$ , y bajas relaciones Ca/Si. Ello era debido al incremento de especies de silicato presentes en la disolución.

Cuando el activador era una disolución de NaOH, los geles obtenidos se caracterizaban por tener gran cantidad de unidades  $Q^2$  pero no  $Q^3$ , una relación Ca/Si mayor y por tener longitudes medias de cadena (LMC) más largas y una estructura más ordenada que la formada cuando se activa la escoria con silicato sódico, por lo que las resistencias mecánicas son menores que en los sistemas con silicato sódico. Al emplear  $Na_2CO_3$  como activador, el gel contiene unidades  $Q^3$  pero una menor cantidad de unidades  $Q^2$ , en este caso las resistencias mecánicas son intermedias entre las de las pastas activadas con NaOH y silicato sódico.

Puertas et al. (2011) identificaron también diferencias estructurales y composicionales entre los tipos de gel C–A–S–H en los sistemas de AAS activados con NaOH y con silicato sódico, encontrando que en los primeros la estructura del gel C–A–S–H es un intermedio entre la tobermorita 1.1 nm con una LMC de 14 tetraedros (T11(14)) y la tobermorita 1.4 nm con una longitud media de cadena (LMC) de cinco tetraedros (T14(5))(ver Figura 1.12. a) y c)). Composicionalmente, el gel C–A–S–H contiene Al (en posiciones puente) y un alto contenido en unidades  $Q^2$ (1Al), bajo en  $Q^3$ , con relación Ca/Si = 1.10 y una LMC de 9 tetraedros. Estos autores encontraron una gran porosidad en estas pastas debida al desorden estructural que se puede comparar con estados de tipo LD (*LowDensity*) con pequeñas poblaciones de estados tipo HD (*High Density*).

En los gel C–A–S–H formados por la activación con silicato sódico la estructura encontrada es indicativa de la coexistencia de tobermorita 1.1 nm con LMC de 14 tetraedros (T11(14)) y tobermorita 1.4 nm con LMC de 11 (T14(11)) (Figura 1.12. a) y b)). El gel C–A–S–H presenta Al en coordinación tetraédrica, con un gran contenido en unidades  $Q^3$ , una relación Ca/Si de 0.96 y longitudes medias de cadena (LMC) de 11 tetraedros. Este tipo de estructuras son muy densas (tipo HD = *High Density*) y conducen a excelentes propiedades mecánicas.

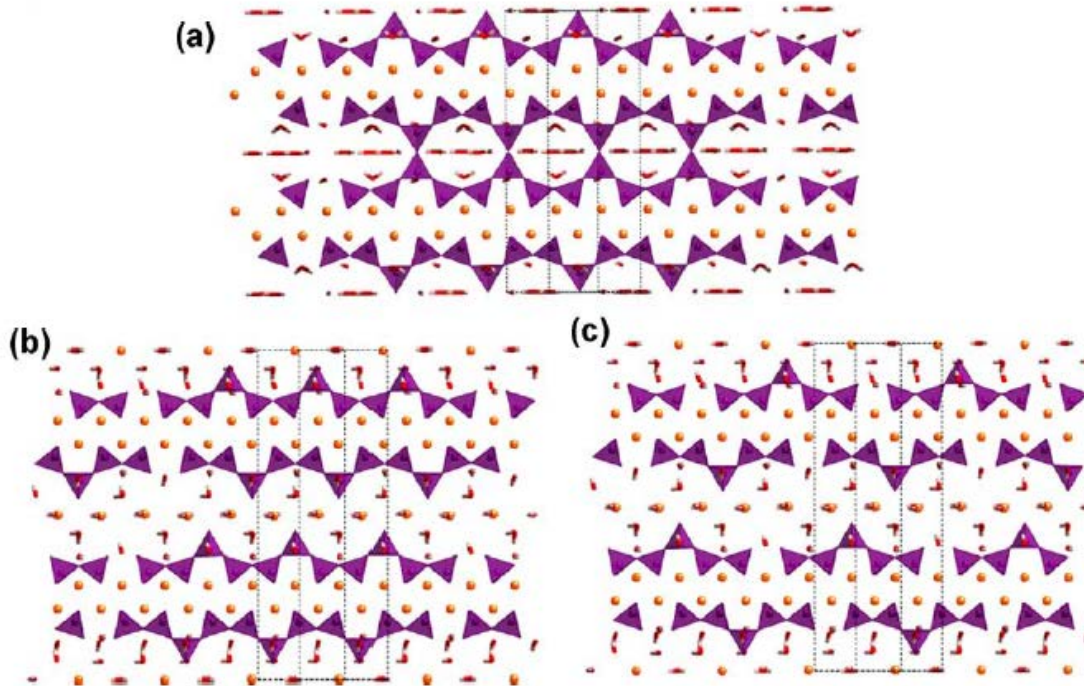


Figura 1.12. Modelos estructurales para: a) T11 (14), b) T14 (11) y c) T14 (5) (Puertas et al. 2011)

Por otra parte, Myers et al. (2013) desarrollaron un modelo estructural para describir los geles C–A–S–H incorporando la posibilidad de la existencia de cadenas de tobermorita entrecruzadas o no entrecruzadas (ver Figura 1.13.). A través de este modelo se pueden calcular longitudes de cadena, relaciones Al/Si y el grado de entrecruzamiento de estas estructuras más complejas, que no pueden ser descritas completamente a través de los modelos normales para geles C–S–H tipo tobermorita no entrecruzadas.

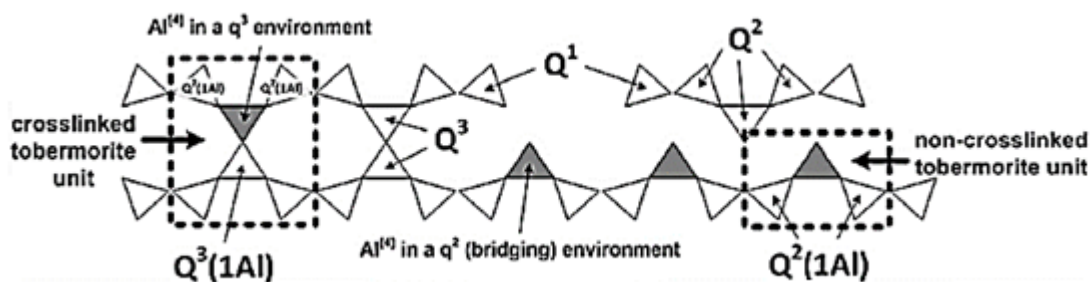


Figura 1.13. Modelo estructural de los geles C–A–S–H (Myers et al. 2013, Bernal et al. 2014a)

Otros estudios han revelado la posibilidad de que los enlaces químicos de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  en el gel C–A–S–H sean reemplazados por  $\text{Na}^+$ , conduciendo a la formación de un gel interno de tipo C–(N)–A–S–H en las escorias activadas con NaOH y con silicato sódico (Ben Haha et al. (2011).

## 1. INTRODUCCIÓN

Los productos secundarios de reacción que se forman en estas pastas de AAS dependen del tipo de activador empleado y de la naturaleza de la escoria. Se han detectado compuestos tipo fase AFm (identificados al emplear NaOH) y strätlingita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10} \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$ ) al utilizar silicatos sódicos (Lothenbach y Gruskovnjak 2007). En escorias ricas en MgO se ha detectado también la presencia de hidrotalcita ( $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y en las ricas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y pobres en MgO zeolitas como gismondina ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ) y garronita ( $\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ).

Uno de los productos secundarios más estudiados es la hidrotalcita. La encontrada en sistemas cementicios presenta relaciones Mg/Al entre 2 y 3, inferiores a las encontradas en hidrotalcitas naturales (Mg/Al = 3). Wang y Scrivener (1995) la identificaron a través de DRX y ATD en pastas de escorias activadas con NaOH y en pastas de escorias activadas con waterglass pero a partir de 28 días de curado. Puertas et al. (2004) también observaron diferencias en cuanto a la formación de hidrotalcita en función del tipo de activador, encontrando que las hidrotalcitas formadas en escorias activadas con NaOH presentaban una mayor cristalinidad que las formadas al emplear waterglass.

En general, la cantidad de hidrotalcita formada en los sistemas de AAS es directamente proporcional al contenido en MgO de la escoria de partida, como corroboraron Ben Haha et al. (2011). Estos autores realizaron un estudio sobre tres escorias distintas con contenidos en MgO de entre 8 y 13%, encontrando que, al incrementar el contenido de MgO aumenta la cantidad de hidrotalcita formada. Adicionalmente, a través de cálculos termodinámicos establecieron la influencia del contenido de MgO en los productos secundarios formados. En la Figura 1.14 se puede observar que en función del contenido en MgO se puede formar hidrotalcita o strätlingita en las pastas de AAS.

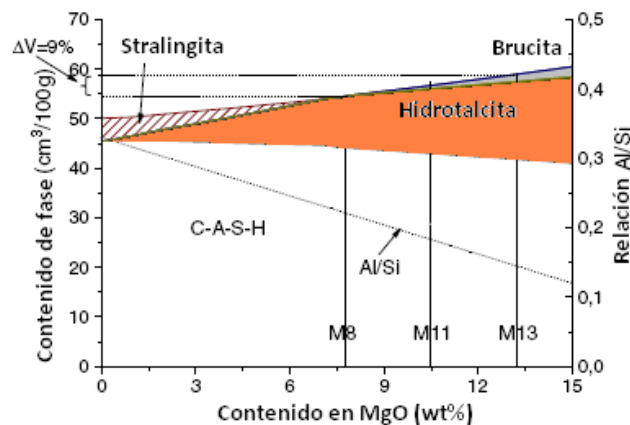


Figura 1.14. Influencia del contenido en MgO en los hidratos presentes en las pastas de escoria activada alcalinamente con NaOH (Ben Haha et al. 2011)



Sin embargo, más allá de la identificación de la hidrotalcita, la química exacta que controla la formación de las fases AFm y las de tipo zeolitas (cinética y equilibrios) no está completamente entendida. Hay numerosos estudios publicados (Bonk et al. 2003, Escalante-García et al. 2003, Bernal et al. 2010, Bernal et al. 2011a, Bernal et al. 2014a) en los que esas fases han sido identificadas a través de diversas técnicas como DRX, RMN – MAS, pero no hay estudios sistemáticos para identificarlos.

### 1.2.5.2. Sistemas basados en aluminosilicatos (cenizas volantes)

El principal producto de reacción es un polímero tridimensional, un aluminosilicato alcalino hidratado, denominado **gel N–A–S–H**, dicho gel es considerado como un precursor zeolítico (Palomo et al. 2005a). En él, los tetraedros de silicio y aluminio están distribuidos aleatoriamente formando un esqueleto tridimensional (Figura 1.15).

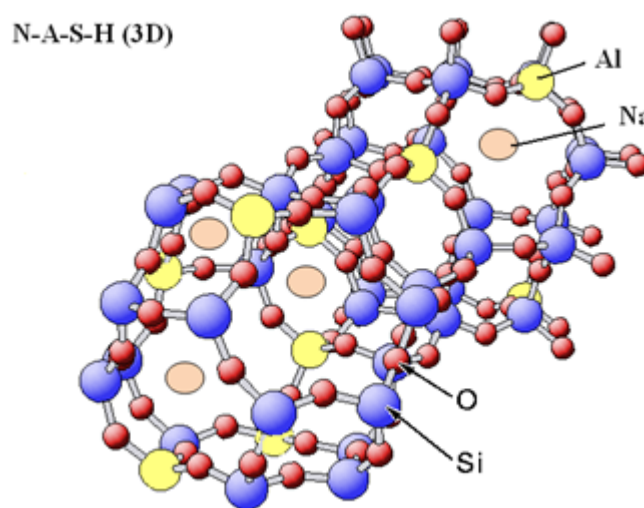


Figura 1.15. Estructura tridimensional del gel N–A–S–H (García-Lodeiro et al. 2015)

En esta estructura tridimensional el Si se puede encontrar en una gran variedad de entornos, predominantemente en unidades  $Q^n(nAl)$ , donde  $n = 0, 1, 2, 3$  o  $4$ . Los cationes  $Si^{4+}$  y  $Al^{3+}$  se encuentran tetraédricamente coordinados y unidos por puentes de oxígeno. Las cargas negativas de los grupos  $AlO^4$ , que reemplazan a los tetraedros de  $SiO_4$ , se neutralizan con cationes alcalinos ( $Na^+$  o  $K^+$ ). La hipotética evolución de este gel (precursor zeolítico) daría lugar a cristales zeolíticos ordenados. La formación del gel se produce tanto dentro como fuera de las esferas de ceniza volante hasta que la partícula es completamente consumida (Fernández-Jiménez et al. 2005c).



## 1. INTRODUCCIÓN

Sin embargo, se detectan muchas variaciones en la estructura del gel en función del grado de reacción, la temperatura de curado y la presencia de sílice soluble en el activador. En cuanto al grado de reacción, Fernández-Jiménez et al. (2006b) calcularon las relaciones Si/Al en el gel formado a distintas edades de curado, encontrando que tras 5 horas a 85 °C esta relación era de 1.6, para evolucionar a geles con concentraciones de silicio mucho mayores con relaciones Si/Al de 1.8 / 2.0 tras 20 horas. Con el transcurso del tiempo de reacción, el gel evoluciona desde un intermedio meta-estable rico en aluminio a una fase más estable y rica en silicio.

La adición de sílice soluble afecta a los intermedios de reacción pero no a los productos finales. Al inicio de la reacción de activación un aumento del contenido en sílice soluble aumenta la relación Si/Al de los geles pero dicha relación tiende a igualarse con el tiempo de reacción a la de cenizas activadas con menores contenidos en sílice. Así mismo, altos porcentajes de sílice soluble ralentizan la disolución inicial de la ceniza y deceleran la cinética de activación, sin embargo este efecto se ve compensado por el hecho de que, dicha sílice se encuentra muy polimerizada lo que favorece la formación de un gel muy condensado, debido a la participación de especies moleculares grandes, que lo hace que el producto final sea muy denso y compacto y mecánicamente resistente (Criado 2007a, Criado et al. 2007b).

Por otra parte, Palomo et al. (2004b) estudiaron el efecto de la temperatura (45, 65 y 85 °C) y el tiempo de curado en las propiedades mecánicas de pastas de AAFA (*Alkali-Activated Fly Ash*) encontrando que; por una parte se obtienen grados de reacción aceptables tecnológicamente en pastas curadas una semana a 65 °C o un día a 85 °C y por otra que a tiempos cortos de reacción, el aumento en la temperatura de 45 a 65 °C aumentaba en 5 veces la velocidad de desarrollo de resistencias mecánicas y que el aumento de 65 a 85 °C lo hacía 10 veces. Así pues, para tiempos largos y temperaturas altas (de 85 °C) se formaba una matriz de aluminosilicatos ricos en sílice favoreciéndose las resistencias mecánicas de los materiales.

Como productos secundarios de reacción aparecen zeolitas, entre ellas la hidrosodalita (Palomo et al. 1999), zeolita P, chabacita sódica, zeolita Y y faujasita. El tipo de zeolita que cristaliza depende de las disoluciones activadoras y del tiempo de curado térmico. Criado (2007a) cuantificó mediante DRX aplicando el método Rietveld la cantidad y el tipo de zeolitas que se formaban empleando distintos activadores (NaOH y waterglass) con distintas relaciones SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, 0.19 (W15), 0.69 (W50) y 1.17 (W85). Estos autores encontraron que en todos los casos al aumentar el tiempo de curado térmico aumentaba el porcentaje de zeolitas cristalizadas en detrimento de la cantidad de gel (precursor zeolítico) y por lo tanto de las resistencias mecánicas.

1.2.5.3. Sistemas basados en mezclas de escorias vítreas de horno alto y cenizas volantes

Actualmente, la activación alcalina de mezclas de escorias vítreas y cenizas volantes está tomando interés, ya que, además de implicar el empleo de diferentes materiales de deshecho, pretende eliminar las desventajas que cada uno de los materiales implicados exhiben por separado. Los materiales activados alcalinamente basados en estas mezclas muestran mejores resistencias mecánicas a compresión que los sistemas de AAFA. Siendo el factor dominante en el desarrollo resistente de las mezclas (ceniza volante (FA)-escoria vítrea (BFS)) el porcentaje de BFS en la mezcla, un aumento del contenido en escoria contribuye a mejorar las resistencias mecánicas de pastas, morteros y hormigones.

Por otra parte, aumentar el contenido en FA en la mezcla afecta a la prolongación del tiempo de fraguado y reduce la retracción por secado. La adición de BFS afecta positivamente al desarrollo resistente pero provoca un alargamiento del tiempo de fraguado (Marjanovic et al. 2015).

Puertas et al. (2000) estudiaron mezclas de FA/BFS con relaciones (100/0, 70/30, 50/50, 30/70 y 0/100) activadas con NaOH 2 y 10M, curándolas a 25 y 65 °C (5 horas), encontrando que al aumentar el contenido en escoria de las muestras aumentaban las resistencias mecánicas (Figura 1.16.). Los mayores desarrollos resistentes se obtuvieron al emplear la mayor concentración del activador (10M). El aumento en la temperatura de curado solo tuvo influencia a edades cortas (1 día), a edades más avanzadas se obtuvieron mejores resultados a 25 °C.

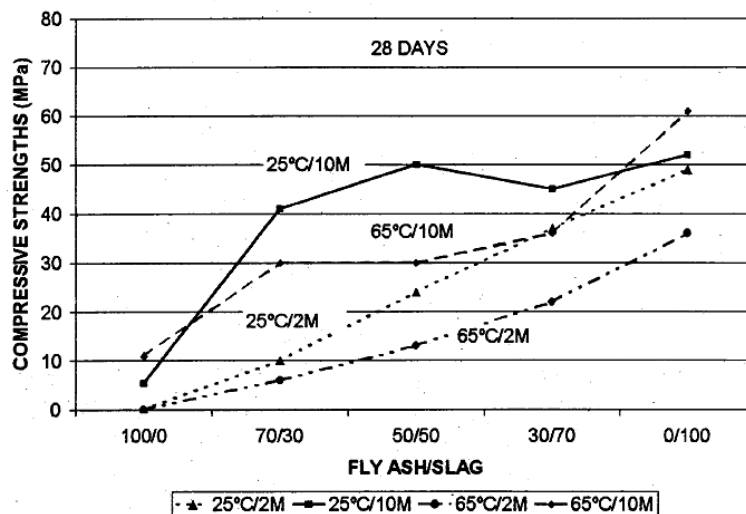


Figura 1.16. Resistencias mecánicas a compresión de morteros FA/BFS (Puertas et al. 2000)

## 1. INTRODUCCIÓN

Puertas y Fernández-Jiménez (2003a) caracterizaron mineralógica y micro-estructuralmente pastas preparadas con mezclas de 50% FA y 50% BFS activadas con NaOH 10M a dos temperaturas (25 y 65 °C), observaron a través de FTIR, DRX y RMN MAS que se formaron productos de reacción correspondientes a ambos sistemas. De nuevo la temperatura no parecía influir sustancialmente en la mineralogía de los productos formados, aunque, el aumento de la temperatura sí aceleraba la activación de las pastas.

García-Lodeiro et al. (2011) estudiaron la compatibilidad de los geles C–A–S–H y N–A–S–H formados en ambos sistemas (AAS y AAFA, respectivamente), mediante el empleo de geles sintéticos y empleando en todo momento condiciones de equilibrio (que pueden diferir de las condiciones reales de hidratación/activación de las mezclas). Estos autores emplearon diferentes valores de pH, y estudiaron también el efecto de la adición de calcio a los geles N–A–S–H. Se determinó por un lado que la presencia de calcio disuelto modificaba los geles tipo N–A–S–H, ya que, se producía el reemplazo parcial del sodio por calcio provocando, a su vez la formación de nuevos geles tipo (N, C)–A–S–H. Y por otra parte que el pH del medio influía en gran manera sobre esta sustitución. En presencia de suficiente calcio y  $\text{pH} > 12$  prevalece la formación de gel C–A–S–H sobre el N–A–S–H (Figura 1.17.).

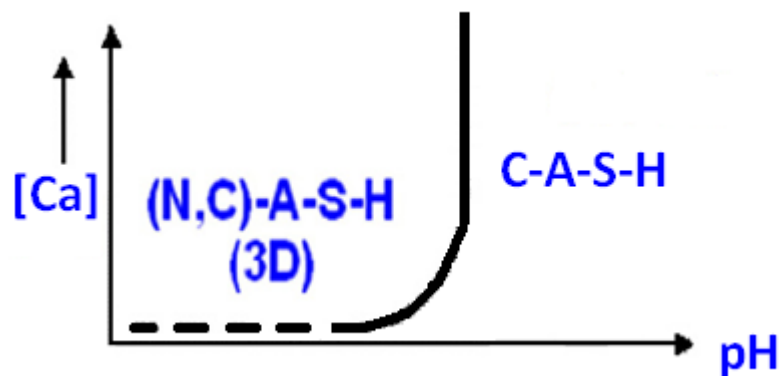


Figura 1.17. Modelo de estabilidad de los geles en función del pH y la concentración de calcio (García-Lodeiro et al. 2011)

Higuera et al. (2012) estudiaron mezclas de escoria(BFS)/metacaolín(MK) (100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100), empleando herramientas estadísticas para evaluar el efecto, tanto de las relaciones escoria/metacaolín, como de la concentración del activador (NaOH 2M y 10M) y la temperatura de curado ( $22 \pm 2$  °C y  $85 \pm 2$  °C durante 2 horas), en el desarrollo resistente de estas pastas. Concluyendo que, por una parte, la concentración del activador era un factor determinante en el desarrollo resistente, independientemente de la temperatura, obteniéndose para la mayor concentración las mayores resistencias.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

La relación BFS/MK era también determinante especialmente al emplear NaOH 10M debido a la acción sinérgica entre la escoria y el metacaolín, obteniéndose los mayores valores resistentes en las mezclas 70/30 y 50/50. A través de FTIR se confirmó la formación de geles tipo C–A–S–H y tipo N–A–S–H debidos a la activación de las escorias y el metacaolín. Al aumentar la concentración de la disolución activadora se favorece la disolución del metacaolín y la formación de fases N–A–S–H, provocando el incremento de las resistencias en las pastas preparadas con esta concentración.

Recientemente, se han realizado estudios de mezclas de escorias vítreas y cenizas volantes, empleando waterglass como activador que difieren entre ellos en la temperatura de curado empleada. Gao et al. (2015) emplearon relaciones BFS/FA de entre 90/10 y 50/50 y waterglass como activador con módulos de silicato de entre 1.0 a 1.8, con el fin de estudiar el efecto sinérgico del módulo de silicatos y la relación BFS/FA en la cinética de reacción, la estructura de los productos de reacción y las resistencias de mezclas curadas a temperatura ambiente. El principal producto de reacción que detectaron fue gel C–A–S–H, al aumentar la relación BFS/FA y bajar el módulo de silicatos aumentaba la intensidad de la reacción y se acortaban los procesos de reacción. Los mayores valores de resistencia mecánica se obtuvieron al aumentar la relación BFS/FA con valores de módulo de silicatos intermedios entre 1.0 y 1.8.

Por otra parte, Marjanovic et al. (2015) estudiaron también mezclas de FA/BFS en proporciones 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, que se activaron con waterglass empleando concentraciones de Na<sub>2</sub>O de 4, 7 y 10% y módulos de silicato de 0.5, 1.0 y 1.5. La temperatura de curado fue de 95 °C durante 24 horas. Encontrando de nuevo que el aumento en la proporción de escoria vítrea en la mezcla aumenta las resistencias. El empleo de concentraciones altas en el activador implica mejoras en las resistencias en las mezclas con mayor proporción de FA así como menores tiempos de fraguado. La temperatura de curado disminuye la retracción por secado de las pastas.

### 1.3. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS CEMENTOS ALCALINOS

#### 1.3.1. Conceptos básicos de reología

El conocimiento de las propiedades reológicas de las pastas, morteros y hormigones es necesario para conocer su consistencia, su trabajabilidad y, por lo tanto, su facilidad de puesta en obra (Tattersall y Banfill (1983)). La reología de los sistemas cementantes también afecta a la microestructura del material y tiene, por tanto, influencia en el comportamiento mecánico y durable del mismo.

Se conocen numerosos métodos para determinar la fluidez de los sistemas conglomerantes, como son los ensayos de consistencia (*slump*), cono de Marsh, cono de Abrams, factor de compacidad, consistómetro Vebe, etc. En general se trata de métodos empíricos con ventajas claras tales como su bajo coste, posibilidad de hacerlos a pie de obra y su sencillez en la determinación. Sin embargo, dado que se trata de ensayos de un solo punto o resultado, pueden conducir a conclusiones erróneas, tales como asumir que dos hormigones con el mismo *slump* son semejantes, cuando no lo son. Además, una de las desventajas de estos métodos es que son muy sensibles al operario y a la preparación previa al ensayo.

Por lo tanto son necesarios métodos que permitan la caracterización de los materiales en función de parámetros físicos más precisos, en este sentido se emplean las medidas reológicas. Dichas medidas, aunque también sensibles al operador, son más precisas ya que se basan en análisis multi-punto.

La reología se define como el estudio del flujo y deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Se refiere, especialmente, al comportamiento del material que no puede describirse por los modelos lineales simples de la hidrodinámica y elasticidad. Algunas de estas desviaciones son debidas a la presencia de partículas coloidales o a la influencia de las superficies (Moreno 2005).

El comportamiento reológico de un material viene dado por la respuesta que ofrece a un esfuerzo externo o a una deformación. En reología una deformación común es la producida por una fuerza de cizalla (ver Figura 1.18.).

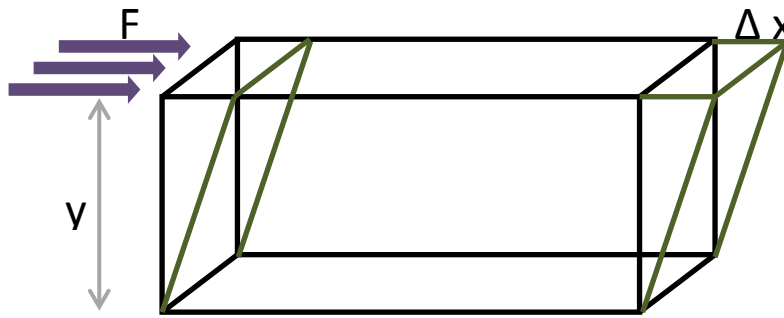


Figura 1.18. Deformación de cizalla de un material

Cuando el esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ) aplicado es superior al límite de resistencia del material, la muestra sufre una deformación irreversible y puede comenzar a fluir. En este caso, el material se comporta como un líquido, siguiendo así la ley de Newton.

Así pues, si disponemos de dos planos paralelos de superficie X entre los cuales se encuentra el líquido cizallado (Figura 1.18) y se aplica una fuerza F tangencial sobre el plano superior, éste se desplaza con una velocidad relativa V, generándose un régimen laminar en el que la velocidad de las capas del líquido disminuye al aumentar la distancia ( $\Delta x$ ) con el plano cizallado. El esfuerzo de cizalla aplicado es proporcional al gradiente de velocidad ( $\dot{\gamma}$ ) y sigue la ecuación de Newton (Ecuación 1.1.), denominándose los fluidos que se ajustan a esta ecuación se denominan **líquidos newtonianos**:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 1.1.}$$

donde  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad o viscosidad que es la medida de la resistencia del material a fluir y es independiente del esfuerzo o del gradiente de velocidad aplicado.

Si representamos el gradiente de velocidad frente al esfuerzo (ecuación 1.1.) obtendremos una recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente nos da el valor de la viscosidad (Figura 1.19.). De esto se concluye que la viscosidad es constante y no varía ni con la velocidad de cizalla ni con el tiempo.

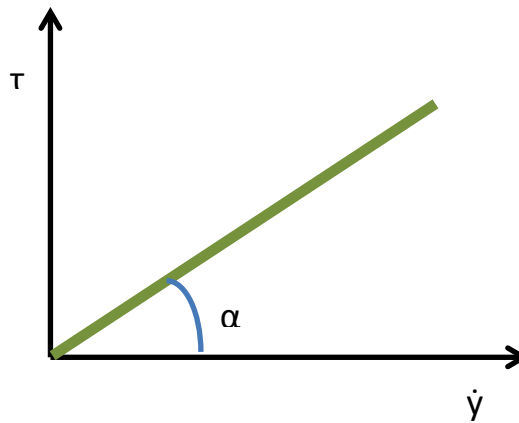


Figura 1.19. Curva de flujo de un líquido newtoniano

Sin embargo, la viscosidad de los líquidos newtonianos depende de la temperatura, de forma que disminuye al aumentar ésta siguiendo aproximadamente la ley de Arrhenius (Moreno 2005):

$$\eta = A \cdot e^{-B/T} \quad \text{Ecuación 1.2.}$$

donde A y B son constantes del líquido y T es la temperatura absoluta. En general a mayor viscosidad mayor dependencia con la temperatura. Debido a esta dependencia, para mantener una precisión del 1% en las medidas reológicas la temperatura de la muestra se debe mantenerse en un intervalo de  $\pm 0.3$  °C.

La viscosidad es también dependiente de la presión, aunque si se realizan medidas a presión atmosférica no es necesario tener en cuenta este factor ya que las variaciones son insignificantes.

Si se producen cambios estructurales en el material, se habla de fluidos **no newtonianos**, aunque éstos pueden presentar comportamiento newtoniano si los esfuerzos aplicados sobre ellos son muy bajos e insuficientes para modificar su estructura. En este caso, el coeficiente de viscosidad  $\eta$  ya no es constante porque se modifica con el esfuerzo, y por lo tanto se habla de viscosidad aparente  $\eta'$  y se corresponde con el valor de la tangente en cada punto.

El modelo reológico más simple tras el newtoniano es el de **Bingham**(Figura 1.20.A), que se ajusta a la ecuación matemática siguiente:

$$\text{Ecuación 1.3.} \quad \tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$$

## 1. INTRODUCCIÓN

Donde  $\tau$  es el esfuerzo de cizalla,  $\tau_0$  proporciona el valor del esfuerzo umbral de cizalla (coincide con el punto de corte con el eje de ordenadas),  $\mu$  representa el valor de la viscosidad plástica (pendiente de la recta) e  $\dot{\gamma}$  es el gradiente de velocidad. Este modelo es lineal, y la diferencia con respecto al modelo de Newton es que existe un valor de esfuerzo umbral que debe superarse para que comience el flujo.

En los estudios reológicos de pastas y morteros de cementos, la viscosidad plástica proporciona información relativa al número y dimensiones de los flóculos, mientras que el esfuerzo de cizalla umbral proporciona una medida de la fortaleza y número de interacciones entre dichos flóculos rotas al aplicar dicha cizalla (Banfill 2003).

Sin embargo, el comportamiento de los materiales no suele ser lineal. La relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad presenta distintos tipos de comportamiento (Figura 1.20.) (Moreno 2005):

- ✧ La viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla: **fluidificación por cizalla (*shear – thinning*)**, este tipo de comportamiento también se puede denominar como plástico o pseudoplástico. En el plástico existe un valor umbral mínimo a partir del cual se produce el flujo, mientras que el comportamiento pseudoplástico parte de cero.
- ✧ La viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de cizalla: **espesamiento por cizalla (*shear – thickening*)**, se conoce también como dilatancia.

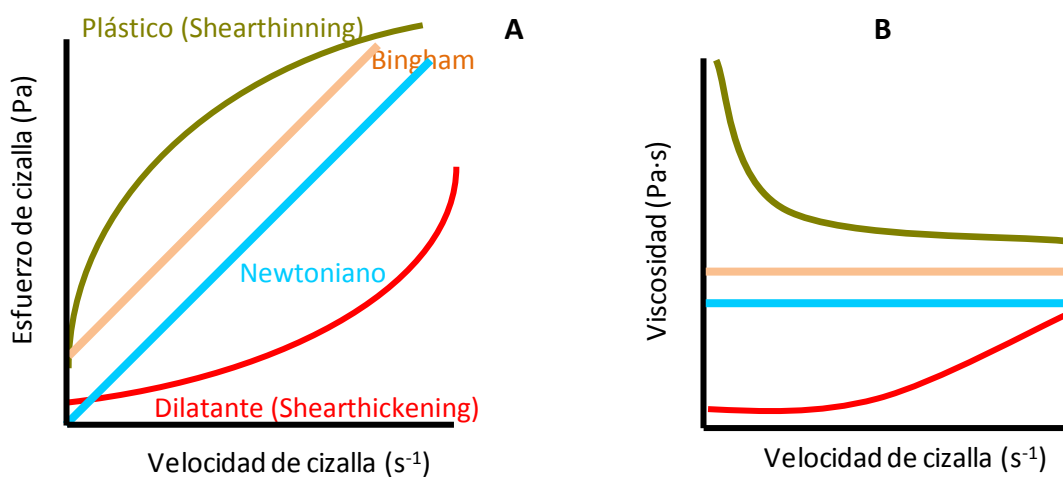


Figura 1.20. Curvas de A) Flujo y B) Viscosidad de los distintos tipos de comportamiento

El comportamiento fluidificante es el más común, el material en reposo presenta una viscosidad alta pero al aplicar una fuerza la viscosidad disminuye, esto suele ser debido a que en reposo se



## 1. INTRODUCCIÓN

forman cierto tipo de estructuras en el material que se rompen, estiran o reorientan al aplicar una cizalla. En muchos casos, al eliminar la cizalla las estructuras vuelven a su estado original.

El comportamiento contrario, dilatante o espesante, es menos común, aunque puede ser producido porque el material se deforme ante el esfuerzo de cizalla aumentando así su viscosidad o por la formación de estructuras.

A este respecto, la bibliografía (Tattersall y Banfill (1983)) recoge varios modelos que pueden describir el comportamiento reológico de pastas de cemento, como por ejemplo:

✧ modelo de Ostwald de Waele:  $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^b$  Ecuación 1.4.

✧ modelo de Herschel-Bulkley:  $\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^b$  Ecuación 1.5.

donde  $k$  es el coeficiente de consistencia ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ), y “ $b$ ” es el índice de fluidez que es adimensional. La diferencia entre estos dos modelos es que el primero de ellos no incluye un punto de flujo, el modelo de Herschel – Bulkley es el más completo ya que los demás se pueden considerar como casos especiales de éste (Moreno 2005).

En los modelos anteriores los valores del esfuerzo de cizalla son solamente dependientes de la velocidad de cizalla, pero el comportamiento del flujo puede verse afectado por el tiempo. En este caso los materiales pueden presentar dos tipos de comportamiento: tixotropía y antitixotropía o reopexia(Figura 1.21.).

✧ Tixotropía: la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de cizalla debido a cambios en la estructura del material y tras eliminarlo se produce la recuperación de la estructura inicial. Este proceso de destrucción y recuperación de la estructura es reversible y requiere de tiempo. Se suele relacionar con el comportamiento fluidificante.

✧ Reopexia: es el comportamiento contrario, se produce un aumento de la viscosidad con el tiempo al aplicar un esfuerzo de cizalla. Este comportamiento se relaciona con el espesante, ya que el mantenimiento de la cizalla implica, normalmente, la formación de estructuras que hacen que aumente la viscosidad.

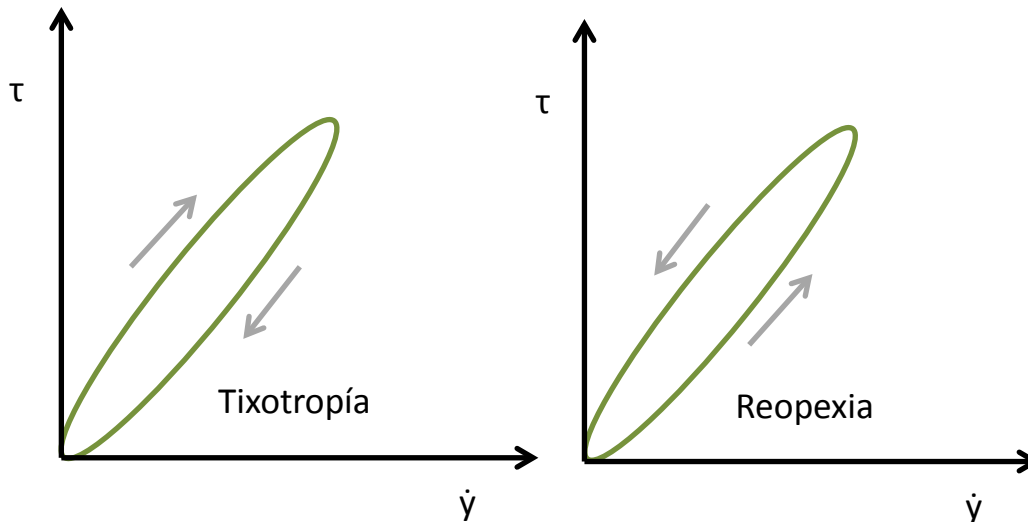


Figura 1.21. Curva de fluidez de un fluido tixotrópico y uno reopéctico

Las medidas reológicas se realizan a través de **reómetros** que puede determinar la fluidez de los sistemas cementantes en función de parámetros físicos como la viscosidad o el esfuerzo de cizalla umbral. Los **viscosímetros** son un tipo particular de reómetros que mide exclusivamente la viscosidad en condiciones de cizalla estacionarias.

### 1.3.2. Reología de los sistemas cementantes

Los ensayos reológicos realizados sobre pastas de cemento Pórtland se llevan a cabo generalmente en viscosímetros. En general los ensayos consisten en someter a dichas pastas a una velocidad de cizalla, con el fin de romper los flóculos formados en la hidratación de los granos de cemento. Posteriormente, se disminuye la velocidad de cizalla (velocidad de giro del rotor) de forma gradual.

En este sentido, numerosos autores han estudiado la reología de las pastas de cemento Pórtland como paso previo al conocimiento de la reología de los correspondientes morteros y hormigones.

Banfill (2003) indicó que las pastas de OPC se ajustaban al modelo reológico de Bingham (Ecuación 1.6.), donde el esfuerzo de cizalla es consecuencia de las fuerzas inter-partícula que pueden romperse irreversiblemente por medio de la cizalla. La medida de este esfuerzo depende del tiempo, de la historia previa de la muestra y de la velocidad de cizalla.

## 1. INTRODUCCIÓN

En dispersiones concentradas, como son las pastas de cemento, la proximidad entre las partículas produce interacciones fuertes. La intensidad de la fuerza depende de la forma de las partículas, su tamaño y su concentración, sus propiedades superficiales y de la composición del líquido. La atracción neta entre las partículas causa floculación, el tamaño y forma de los flóculos juega un papel muy importante en la reología de la dispersión. Una agitación enérgica reduce los flóculos primarios y la resistencia a fluir de la pasta, produciéndose el fenómeno denominado *structuralbreakdown*. Este proceso implica que el esfuerzo de cizalla de la pasta decrezca.

Este autor propuso un modelo para explicar este fenómeno (Figura 1.22.). Cuando el cemento anhidro entra en contacto con el agua se forma una membrana alrededor de grupos de partículas. Al romperse esta membrana por la acción de la cizalla las partículas se separan, la parte de la partícula que está en contacto con otras partículas es expuesta e hidratada. Por ello, estas uniones no pueden ser rehechas de la misma forma cuando la estructura entra en reposo. Este modelo es consistente con la formación instantánea de una capa protectora en el cemento y con la noción de uniones entre partículas.

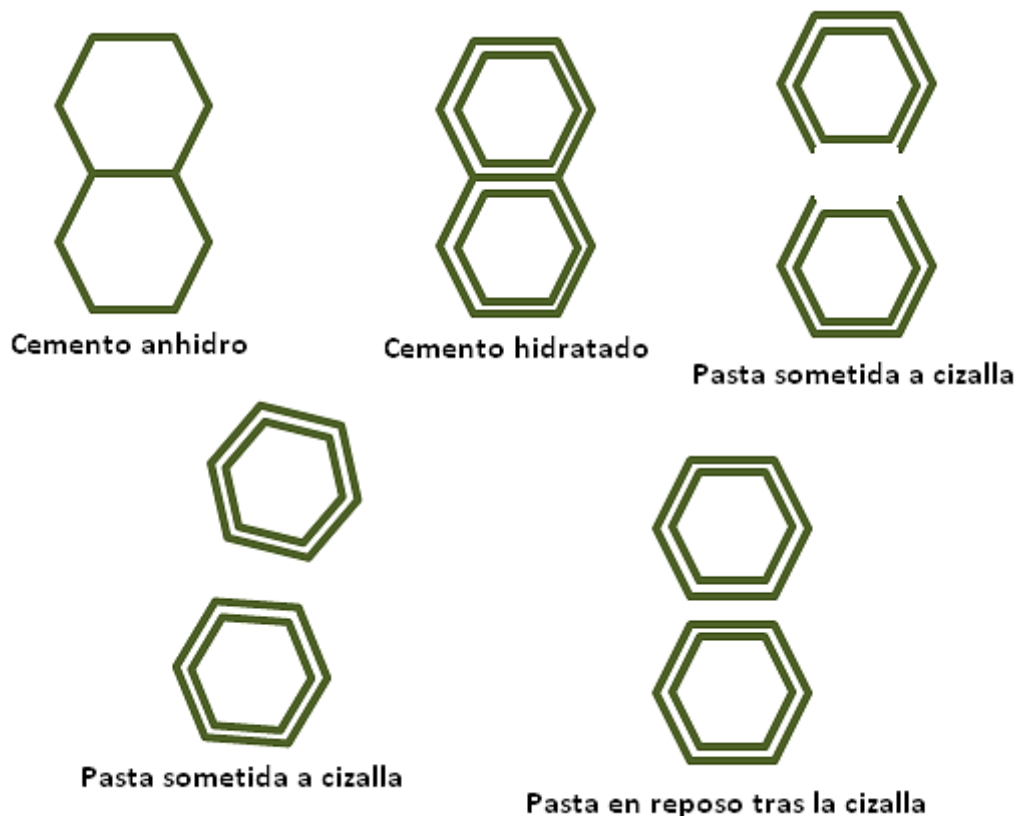


Figura 1.22. Modelo estructural del *breakdown* inducido por cizalla (Banfill 2003)

## 1. INTRODUCCIÓN

---

En términos generales, el comportamiento reológico de las pastas y morteros de cemento Portland está condicionado por diversos factores que pueden ser de tipo físico (relación agua/cemento, granulometría, etc.) o químico y mineralógico (composición del cemento). También se puede ver influenciado por las condiciones de la mezcla (tiempo, velocidad, etc.), las condiciones de medida y la presencia de aditivos.

A este respecto, Miranda et al. (2000) estudiaron el efecto de diversos factores de los mencionados anteriormente en la reología de pastas y morteros de cemento CEM II/A-L 32.5. En primer lugar, en cuanto a las condiciones de medida, estudiaron que tipo de reómetro era el más adecuado, para llevar a cabo el estudio de entre los con sensor placa-placa, con cilindros coaxiales y con agitador de cinta helicoidal, encontrando que este último es el que ofrecía la mayor repetitividad. Estos autores destacaron la importancia de emplear un reómetro que posea una relación diámetro de partícula/hueco de medida pequeña para obtener una buena repetitividad.

En segundo lugar estudiaron el comportamiento reológico de estos sistemas de OPC empleando relaciones agua/cemento de 0.26, 0.35, 0.45 y 0.50. Concluyendo que independientemente de la relación agua/cemento empleada las pastas y morteros presentaron un comportamiento tixotrópico y pseudoplástico con cierta tendencia a alcanzar una viscosidad límite a altas velocidades de cizalla.

Shaughnessy y Clark (1988) y Burgos-Montes et al. (2012) estudiaron también la influencia de distintas relaciones agua/cemento en la reología de pastas de cemento. Estos autores concluyeron que los parámetros reológicos (esfuerzo de cizalla umbral y la viscosidad plástica) disminuyen al aumentar dicha relación. Por otra parte, Shaughnessy y Clark estudiaron además la influencia de la finura del cemento en el esfuerzo de cizalla umbral de las pastas, encontrando que al incrementar la superficie específica del cemento se veían incrementados los esfuerzos de cizalla umbral para una misma relación líquido/sólido.

En cuanto a la influencia de la composición del cemento, Tattersall y Banfill (1983) encontraron que el esfuerzo de cizalla umbral y la viscosidad plástica se incrementan al aumentar el contenido en fase  $C_3A$  del cemento.

## 1. INTRODUCCIÓN

El empleo de la reología para seleccionar el tipo y dosificación de adiciones en pastas de OPC, fue estudiado por Ferraris et al. (2001), estos autores emplearon un cemento tipo I al que adicionaron tres tipos de materiales distintos, metacaolín (MK), ceniza volante ultra-fina (UFFA) y humo de sílice (SF), en proporciones de entre el 0 y el 16%. Así mismo, emplearon un aditivo basado en naftaleno en dosificaciones de 0.45 – 0.70%. En cuanto a la influencia de las distintas adiciones y dosificaciones de aditivo en la reología de las pastas, los autores concluyeron que los mejores resultados se obtenían con el empleo de cenizas volantes ultra-finas (ver Figura 1.23.), ya que su uso disminuía considerablemente los esfuerzos de cizalla con respecto a las muestras de control con la menor dosificación de aditivo. Este ensayo también validó la posibilidad de emplear medidas reológicas para determinar la dosificación y tipo de adiciones minerales.

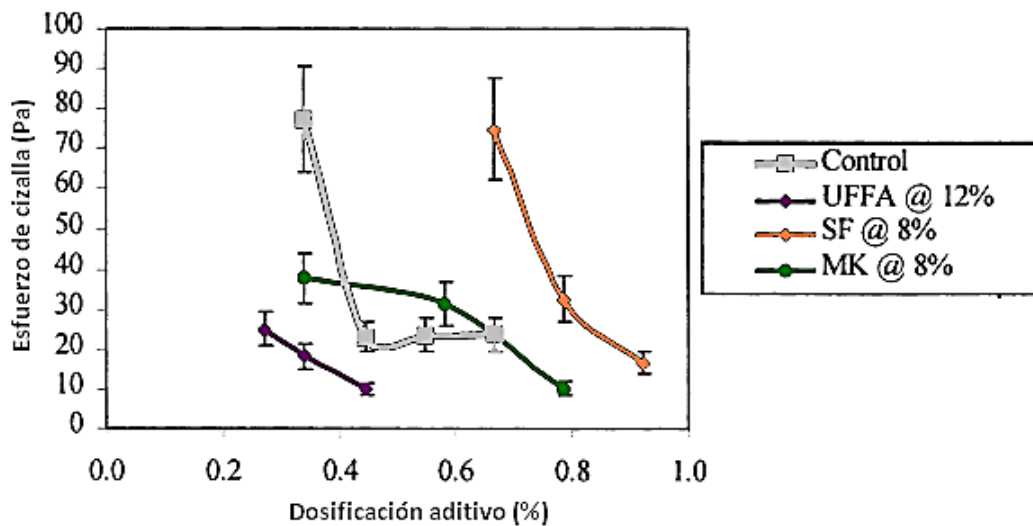


Figura 1.23. Esfuerzo de cizalla en función del tipo de adición y dosificación de aditivo (Ferraris et al. 2000)

Por otra parte, el comportamiento de las pastas de cemento en presencia de aditivos es diferente en función de la naturaleza de la adición. En las pastas de los cementos que incorporan calizas o cenizas volantes el efecto de los aditivos es similar al de los cementos sin adición y las pastas que incorporan escorias vítreas son las que presentan los mayores valores de fluidez a menor dosificación de aditivo.

Burgos-Montes et al. (2012) estudiaron la compatibilidad de adiciones minerales y aditivos superplastificantes a través de su comportamiento reológico, para ello, emplearon un CEM I, y tres cementos tipo II; CEM II/B-L (30% caliza), CEM II/B-V (30% ceniza volante), CEM II/A-D (10% de humo de sílice). Como aditivos emplearon un derivado del lignosulfonato (LS), uno basado en naftaleno (PNS), uno basado en melanina (PMS) y un policarboxilato (PCE). Las pastas que

contenían caliza (CEMII/B-L) presentaban esfuerzos de cizalla superiores a las pastas de control (CEM I) cuando no se incluían aditivos o se empleaban dosificaciones bajas. A valores de 8 mg/g de cemento estas pastas exhibían mejores comportamientos reológicos que las de referencia.

La reología de las pastas de CEM II/B-V era mejor que la de los materiales que contenían caliza, incluso a menores dosificaciones de aditivo. Las pastas de CEM II/A-D requerían de mayores dosificaciones de aditivo para alcanzar descensos del esfuerzo de cizalla similares a los encontrados anteriormente. Estos autores concluyeron que, la inclusión de adiciones minerales, especialmente calizas y cenizas volantes mejoran el comportamiento reológico de los cementos con aditivos superplastificantes. El comportamiento reológico de estos cementos depende de las características físicas y químicas de las adiciones minerales empleadas.

Alonso et al. (2007) estudiaron las diferencias estructurales de cuatro aditivos sobre las propiedades reológicas de pastas de cemento de diferente composición química, encontrando que, todas las pastas de cemento se comportaban como fluidos de Bingham y la incorporación de los aditivos no modificaba el modelo reológico aunque sí el valor de sus parámetros reológicos, reduciendo tanto el valor de la viscosidad como especialmente el del esfuerzo umbral de cizalla.

Sin embargo, hay pocos estudios y casi nulo conocimiento sobre el comportamiento reológico de pastas, morteros y hormigones de AAMs. El conocimiento y control del comportamiento reológico de estos materiales es fundamental e imprescindible para poder establecer unos criterios de fabricación que puedan ser incluidos en normas que garanticen su utilización como conglomerantes y que permitan, finalmente, poner en el mercado a estos materiales de construcción más eco-eficientes.

Stryczek y Gonet(1998)realizaron un estudio preliminar sobre el comportamiento reológico de pastas de escoria activada alcalinamente (AAS) con carbonato sódico. Palacios et al.(2006 y 2008) estudiaron el comportamiento reológico de pastas y morteros de pastas de AAS activadas con waterglass y NaOH (4% Na<sub>2</sub>O).

Los resultados obtenidos demostraronque la reología de estas pastas dependía de la naturaleza del activador utilizado: en las pastas y morteros activados con waterglass se observó una ruptura estructural muy prolongada, ajustándose estas pastas al modelo de Herschel-Bulkley. Por otra parte, las pastas y morteros activados con NaOH presentaban, al igual que las pastas y morteros de OPC, un comportamiento tipo Bingham.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Las escorias vítreas activadas alcalinamente con disoluciones de waterglass experimentan fraguados rápidos, lo que puede ser problemático para su puesta en obra. Este problema se solucionó ampliando el tiempo de amasado. Con tiempos de amasado superiores a 30 minutos se obtenían matrices con mejor cohesión y más compactas, mejorándose las resistencias mecánicas un 11%; la retracción por secado en los morteros preparados así eran un 16% menores que los preparados con tiempos de amasado más cortos, debido esencialmente a la disminución del porcentaje de poros inferiores a 0.05 . Por último, mayores tiempos de amasado no modificaban la composición química o mineralógica de los productos de reacción (Palacios y Puertas 2011).

Adicionalmente la reología de los sistemas de AAS puede estar influenciada también por la presencia de aditivos superplastificantes. Sin embargo, hasta la fecha, los estudios realizados por diversos autores, han mostrado resultados contradictorios, donde en ocasiones los aditivos parecen ejercer un efecto fluidificante y en otros casos, los aditivos presentaban un comportamiento anómalo debido a su inestabilidad en medios básicos.

Bakharev et al. (2000) estudiaron el efecto de los aditivos en hormigones de escorias activadas alcalinamente con silicato sódico (4 - 7% Na) y con una mezcla de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8% Na). Emplearon un aditivo superplastificante basado en naftaleno (S), un aireante (AEA), un reductor de agua basado en lignosulfonato (WRRs) y un reductor de la retracción (SHR) con una dosificación de entre 6 – 10 mg/Kg así como yeso (6% peso de escoria). Estos autores concluyeron que el aditivo basado en lignosulfonato incrementaba la trabajabilidad de todos los hormigones independientemente del tipo de activador empleado aunque retrasaba el desarrollo mecánico resistente. El superplastificante aumentaba la trabajabilidad a primeras edades pero después provocaba fraguados relámpago, causando a su vez aumentos en la retracción y disminución de las resistencias mecánicas. El resto de aditivos estudiados redujeron la retracción. Estos autores recomiendan el empleo de aditivos aireantes para este tipo de materiales.

Puertas et al. (2003b) estudiaron el efecto fluidificante de aditivos basados en copolímeros vinílicos y poliacrilatos en pastas y morteros de escorias y cenizas activadas alcalinamente empleando ensayos de *Minislump*. Encontrando que ninguno de ellos mejoraba la fluidez de las pastas de AAS, mientras que en las pastas de AAFA el aditivo basado en poliacrilato sí mejoraba la fluidez a primeras edades.

## 1. INTRODUCCIÓN

Por otra parte, los resultados obtenidos mostraron que, los morteros de AAS que contenían el copolímero vinílico desarrollaban peores resistencias mecánicas que las muestras de control mientras que las que contenían poliacrilato mostraron resultados similares. La presencia de aditivos en los morteros de AAFA no produjo cambios sustanciales en los desarrollos resistentes (ver Figura 1.24.).

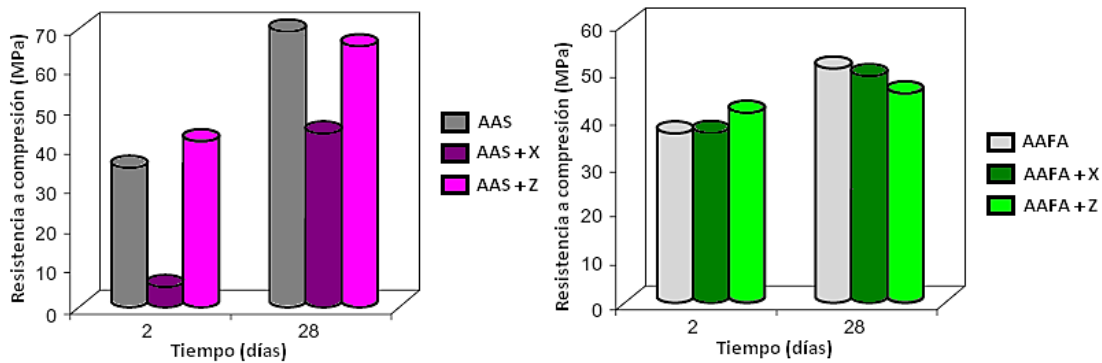


Figura 1.24. Resistencia mecánica a compresión de morteros de AAS y AAFA con aditivo (Puertas et al. 2003b)

La estabilidad de varios tipos de aditivos, en los medios fuertemente básicos característicos de los materiales activados alcalinamente fue estudiada por Palacios et al. (2004), estos autores emplearon disoluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (pH = 12.4), NaOH (pH = 11.7 y 13.6) y waterglass (pH = 13.0). El abanico de aditivos superplastificante y reductores de la retracción estudiados incluía aditivos basados en policarboxilato, en melamina, en naftaleno, un copolímero vinílico, un reductor de la retracción y un derivado de polipropilenglicol.

Los autores concluyeron que todos los aditivos eran estables a pH < 13, sin embargo, la mayoría experimentaba cambios en su estructura a pH más básicos. En la disolución de NaOH (pH = 13.6) solo permanecen estables los derivados del polipropilenglicol y el del naftaleno, mientras que en la de waterglass solo presenta estabilidad el aditivo derivado de polipropilenglicol.

Palacios y Puertas (2005) estudiaron las resistencias mecánicas y las propiedades reológicas de pastas de escoria activada alcalinamente incluyendo los aditivos empleados en el estudio anterior. Encontrando que, de acuerdo a los resultados encontrados por Palacios et al. (2004), el único aditivo cuya formulación no se altera al emplear NaOH como activador alcalino es el basado en naftaleno. Lo que conlleva un aumento en las resistencias mecánicas, mejoras en la trabajabilidad y alargamiento de los tiempos de inicio y fin de fraguado si se compara con las pastas y morteros que no incluyen aditivos.



## 1. INTRODUCCIÓN

Estos autores (Palacios y Puertas 2009) estudiaron también la influencia de aditivos superplastificantes (basados en melanina, en naftaleno y un copolímero vinílico) en los parámetros reológicos (esfuerzo de cizalla y viscosidad plástica) de pastas de escorias activadas alcalinamente con disoluciones de NaOH de pH = 11.7 y 13.6. El efecto de la incorporación de los aditivos en las pastas de AAS depende directamente del tipo y dosificación de los mismos, así como del pH de la disolución activadora. En las pastas activadas con la disolución de pH 11.7 pequeñas dosificaciones de aditivo disminuyen los valores de esfuerzo de cizalla, por el contrario, en las pastas activadas con la disolución de pH 13.6 solo el aditivo basado en naftaleno produce una disminución significativa de los valores de esfuerzo de cizalla (Figura 1.25.).

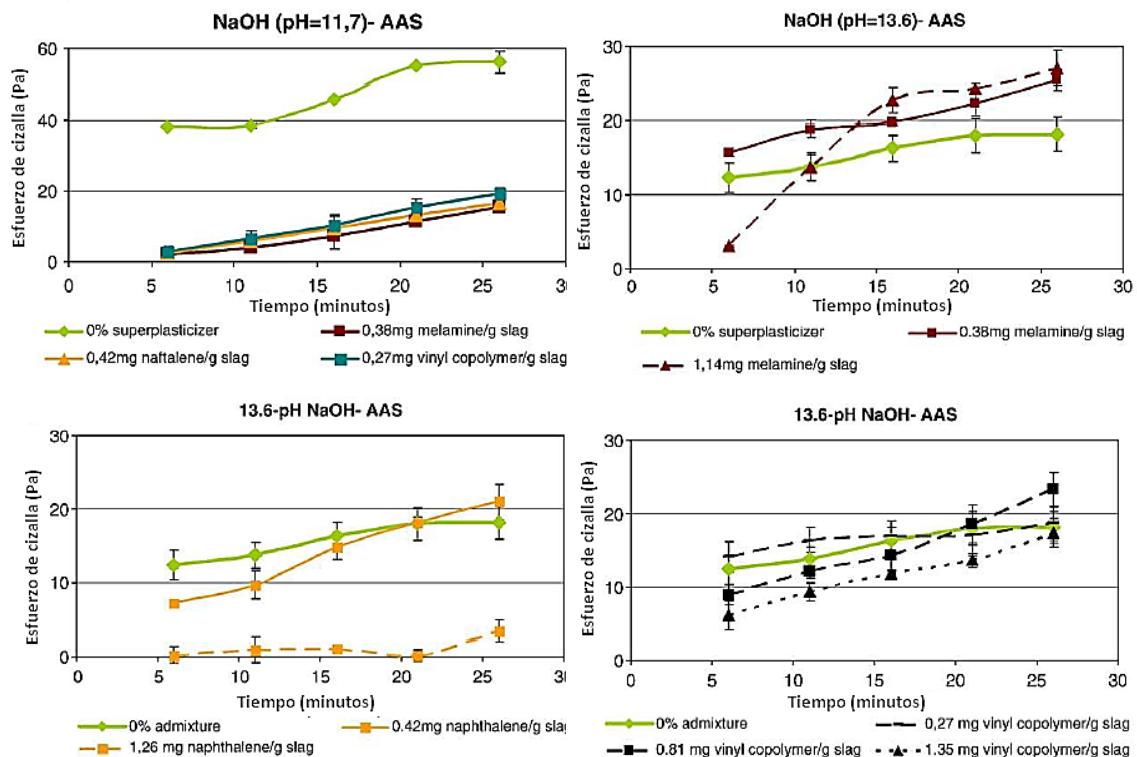


Figura 1.25. Esfuerzos de cizalla de pastas de AAS activadas con NaOH en presencia de aditivos (Palacios y Puertas 2009)

En los escasos estudios reológicos realizados sobre las pastas de AAFA se ha demostrado que su comportamiento se ajusta a un modelo de Bingham (Palomo et al. (2005)), los resultados obtenidos parecen mostrar que el contenido en sólidos, concretamente en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es el parámetro más relevante; y que el aumento de la temperatura incrementa la viscosidad de las pastas.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

En cuanto al empleo de aditivos superplastificantes en las pastas de cenizas volantes activadas alcalinamente, Criado et al. (2009) encontraron que aunque siempre el comportamiento era mucho peor que en pastas de OPC, el más eficiente era el basado en policarboxilatos. Este comportamiento es similar al encontrado en la pastas de AAS, el elevado pH de estos sistemas descompone los aditivos.

Recientemente, Romagnoli et al. (2014) estudiaron la influencia de la temperatura (20 y 35 °C), el contenido de sólidos y la concentración de dispersante en la reología de pastas de AAFA activadas con waterglass, encontrando que estas pastas se ajustaban al modelo de Herschel-Bulkley, que el contenido en sólidos es el parámetro más influyente y que la viscosidad aparente sigue la ecuación de Arrhenius con la temperatura.

La influencia del tipo y concentración del activador fue estudiada por Vance et al. (2014), los cambios en la viscosidad de las pastas a temperatura ambiente están influenciados por la viscosidad de la disolución activadora. Al emplear disoluciones con waterglass, bajos módulos de silicatos implican comportamientos newtonianos en las pastas, posiblemente debido a la depolimerización de las especies coloidales de sílice.

Como se puede observar, los resultados, son en algunos casos contradictorios, con efectos dispares en la trabajabilidad de las pastas y hormigones y en sus consecuencias en el comportamiento mecánico y estabilidad de volumen.

Teniendo en cuenta que de los resultados obtenidos hasta el momento, se puede extraer la importancia que tiene la naturaleza del activador utilizado en la reología de las pastas de escorias y cenizas activadas alcalinamente. No existen hasta la fecha estudios sistemáticos, teniendo en cuenta no solo la naturaleza del activador sino también la concentración y el módulo de silicatos. En el caso específico de las cenizas volantes, los estudios realizados han sido siempre a temperaturas bajas, donde la reología de estas pastas no se ve influenciada por las reacciones de activación alcalina. Estos aspectos se han abordado en profundidad en el estudio realizado en la presente Tesis Doctoral.

### **1.4. DURABILIDAD DE LOS CEMENTOS Y HORMIGONES ALCALINOS**

Se puede definir durabilidad de un producto de construcción como su capacidad para mantener su funcionalidad constructiva sin alteración durante su vida útil mientras esté expuesto a acciones externas (EHE 08). Con el fin de evaluar la durabilidad de los cementos y hormigones de OPC existen una serie de normas específicas, la mayoría de la normativa estándar consiste en exponer pequeñas cantidades de muestra (o probetas) a condiciones de trabajo muy extremas y controladas durante periodos de tiempo razonablemente cortos. Estos resultados se emplean para predecir o extrapolar cómo se comportará el material en condiciones ambientales durante décadas.

Uno de los mayores obstáculos para la adopción generalizada de la tecnología de la activación alcalina en la industria de la construcción es la falta de normativa aceptada de manera uniforme y que permita que este tipo de materiales sean probados de manera análoga a los cementos tradicionales. Por ello, en la actualidad existe un comité científico (RILEM TC 247-DTA) liderado por el profesor John L. Provis con el objeto de desarrollar especificaciones y recomendaciones para modificar la normativa actual en torno a la durabilidad para que sea aplicable a esta clase de materiales.

A continuación se detalla el estado del conocimiento en cuanto a los distintos aspectos de la durabilidad de los sistemas activados alcalinamente (escorias y/o cenizas): resistencia al ataque por sulfatos y agua de mar, reacción árido-álcali, lixiviación y resistencia en medio ácidos y básicos, resistencia al fuego al fuego y resistencia a la penetración de cloruros y a la carbonatación.

En general los cementos alcalinos son capaces de cumplir los requerimientos aplicables a pastas, morteros y hormigones de cemento portland, especialmente los que se refieren a resistencia química a ácidos y al fuego.

### 1.4.1. Resistencia al ataque por sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ y $\text{MgSO}_4$ )

El **ataque por sulfatos** se refiere al deterioro de los materiales resultante de las reacciones químicas cuando están expuestos a una disolución que contenga una concentración lo suficientemente alta de sulfatos disueltos. En el hormigón de cemento portland este ataque se atribuye a las reacciones de los productos de reacción del OPC con los sulfatos para formar productos expansivos (etringita, thaumasita ( $\text{Ca}_6\text{Si}_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) y yeso) que producen tensiones internas, expansión, pérdida de resistencias y pueden conducir al colapso estructural del hormigón. Estos ataques por sulfatos pueden ser internos (debidos a los sulfatos presentes en el material o en los agregados) o externos (inducidos por las condiciones medioambientales) (Bascarevic 2015).

En general, los métodos para simular el ataque externo por sulfatos en sistemas de OPC consisten en sumergir a los especímenes de muestra en una disolución que contenga sulfatos, normalmente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o  $\text{MgSO}_4$ . El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  reacciona con el calcio y el aluminio que contienen los componentes del material para formar yeso ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y/o etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ). La acción del  $\text{MgSO}_4$  conduce a la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y yeso. Se suelen realizar medidas dimensionales con el fin de comprobar si se han producido expansiones en el material. En este tipo de ataque la porosidad de la muestra tiene una gran influencia en el comportamiento de la misma (Ismail et al. 2013, Abora et al. 2014).

Diversos autores han estudiado la resistencia al ataque por sulfatos tanto de escorias (AAS) como de cenizas activadas alcalinamente (AAFA).

Bakharev et al. (2002) utilizaron la norma ASTM C1012 empleando como agresivos dos disoluciones, una con el 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y otra con un 5% de  $\text{MgSO}_4$ , sobre probetas de hormigón de OPC y de AAS activadas con silicato sódico. Tras 12 meses de permanencia en las disoluciones agresivas determinaron las resistencias mecánicas a compresión de las probetas, encontrando que la disolución de  $\text{MgSO}_4$  era mucho más agresiva que la de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Las resistencias disminuían un 17% en AAS y 25% en el OPC con la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y al emplear  $\text{MgSO}_4$  la disminución era del 23% en las probetas de AAS y del 37% en las de OPC (ver Figura 1.26.). Los productos de la degradación de los hormigones de OPC eran yeso y ettringita mientras que en el caso de las probetas de AAS se encontró solo yeso. Estos autores concluyeron que las pastas de AAS mostraban una menor permeabilidad que las de OPC debido a que las primeras tenían un menor tamaño de poro que las protegió del ingreso de iones que provoquen el deterioro del material.

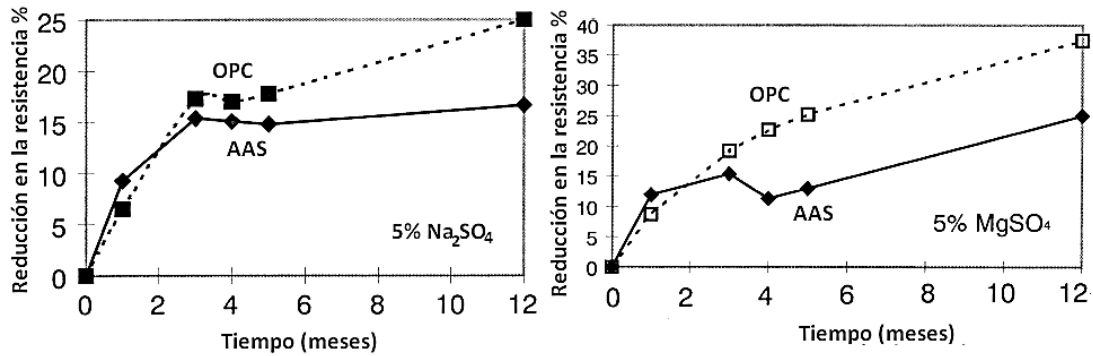


Figura 1.26. Reducción en la resistencia mecánica a la compresión de hormigones de OPC y AAS (Bakharev et al. 2002)

Por otra parte, Puertas et al. (2002) estudiaron la resistencia al ataque por sulfatos de morteros de AAS, activadas con NaOH y con waterglass, y mixtos (50% escoria, 50% ceniza), empleando la norma ASTM C1012 (5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el método Kock-Steinegger (4.4% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concluyendo que los morteros de AAS activados con NaOH son los más susceptibles a estos ataques formándose yeso y ettringita aunque en bajas proporciones que no afectan en gran medida a las resistencias mecánicas. Los morteros de mezclas de escoria y ceniza evidencian una alta resistencia debido a la elevada micro-porosidad de estos morteros.

Posteriormente, Bakharev (2005) estudió también la influencia de estas disoluciones Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y MgSO<sub>4</sub>, así como una mezcla de ambas, sobre pastas de cenizas volantes activadas con NaOH, KOH y waterglass. En general, las muestras expuestas no mostraron signos visibles de deterioro, sin embargo sí presentaron ganancias de peso y oscilaciones en las resistencias mecánicas. Este autor observó que la estabilidad de estas pastas dependía del tipo de activador y de la concentración así como del tipo de catión empleado en el ataque. Los menores cambios se encontraron al emplear la mezcla de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y MgSO<sub>4</sub>. Al utilizar la disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se observó migración de iones de las pastas a la disolución causando fracturas en el material; con la disolución de MgSO<sub>4</sub> se producía la difusión de los iones Mg y Ca a la superficie, aumentando las resistencias mecánicas a excepción de las pastas activadas con waterglass en las que se formaba ettringita y se veían reducidas las resistencias. En general los especímenes preparados con NaOH presentaban mayores resistencias al ataque por sulfatos que los preparados con silicato sódico o con KOH.

Recientemente, Ismail et al. (2013) analizaron el efecto de la exposición a sulfatos de muestras mixtas de AAS y AAFA durante tres meses, encontrando que no se observaban cambios visibles en las muestras expuestas a la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mientras que las expuestas a  $\text{MgSO}_4$  mostraban signos visibles de degradación. Los autores explicaban este fenómeno debido a que los iones  $\text{Mg}^{2+}$  contribuyen en mayor manera a la degradación de los geles C–A–S–H, ya que son capaces de reemplazar a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  del gel, por  $\text{Mg}^{2+}$ , que posteriormente, pueden formar yeso. En general, el factor determinante del ataque por sulfatos en los materiales de los sistemas de AAMs es el catión que los acompaña. Por su parte Komljenovic et al. (2013) investigaron morteros de AAS inmersos en una disolución 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durante 90 días, empleando como muestras de control morteros de CEM II. La exposición a la disolución causaba una caída en las resistencias de los morteros de cemento mientras que los de AAS no mostraron alteración estructural, estos autores justificaban este comportamiento a la ausencia de portlandita y al aluminio sustituido en el gel C–A–S–H y en la hidrotalcita.

Como conclusiones generales se puede extraer que en general los AAMs presentan mejores prestaciones/resistencias frente al ataque por sulfatos que los cementos, morteros y hormigones de OPC. La durabilidad frente a estos ataques se ve influenciada por la porosidad de las muestras, así pues altas relaciones líquido/sólido aceleran el deterioro. Las disoluciones de  $\text{MgSO}_4$  son mucho más agresivas que las de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

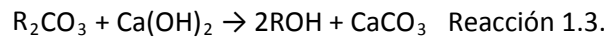
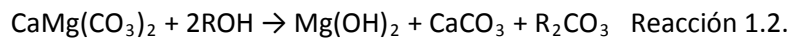
### 1.4.2. Reacción álcali – árido

La reacción álcali - árido es una reacción endógena generada por los componentes internos de las mezclas de hormigón sin necesidad de intervención de agentes externos. Los productos de reacción son compuestos expansivos que inducen tensiones y roturas en el hormigón. Existen dos grupos principales de reacciones: álcali – carbonato (*Alkali-Carbonate Reaction*, ACR) y la árido – álcali (*Alkali-Silica-Reaction*, ASR), siendo esta última la más frecuente (Cyr y Pouhet 2015).

La ACR implica la descomposición de la dolomita a brucita y calcita de las rocas calcáreas, debido a condiciones de fuerte alcalinidad, formándose productos expansivos. A este proceso se le denomina desdolomitización.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones implicadas son las siguientes (Deng y Mingshu 1993, Puertas et al. 2009):



Donde R = Na, K, Li

Debido a que los álcalis se regeneran la reacción de desdolomitización es un proceso continuo, la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  crea una zona porosa alrededor del árido que permite la penetración del agua.

La ASR tiene lugar cuando la sílice amorfa o poco cristalizada de los áridos es atacada y disuelta por los hidróxidos alcalinos de la disolución de los poros del hormigón. Se forma un gel, que al absorber agua conduce a la formación de fracturas en el material.

Las diferentes formas de la sílice que son potencialmente reactivas son: el ópalo, la sílice opalina, la calcedonia, cristobalita, tridimita, microcristalina, criptocristalina, cuarzo jaspeado y sílice volcánica cristalizada.

Por otra parte, esta reacción se ve favorecida por la presencia de álcalis y de humedad tanto en el hormigón como en los áridos. Así pues, la EHE-08 recomienda que los límites en cuanto al contenido en álcalis que no deben ser sobrepasados en hormigones para evitar este tipo de reacciones están entre 3 – 5 Kg. de  $\text{Na}_2\text{O}$  por  $\text{m}^3$  de hormigón. Es necesario indicar que en el caso de los AAMs el contenido en álcalis es normalmente superior a 40 Kg. por  $\text{m}^3$  (Cyr y Pouhet 2015).

Los mecanismos que rigen estas reacciones de ASR en los sistemas de OPC son los siguientes (DentGlasser y Kataoka 1981): los iones hidroxilo atacan a los puentes siloxano y a los grupos silanoles produciendo agua y grupos (Si – O), la carga negativa de estas especies es compensada por cationes tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Los productos de reacción son geles (Figura 1.27.), de fórmula general  $n_1\text{Na}_2\text{O} \cdot n_2\text{CaO} \cdot n_3\text{SiO}_2 \cdot n_4\text{H}_2\text{O}$ , con alto volumen específico que crea presiones y provoca la expansión y la rotura de los materiales (Fernández-Jiménez y Puertas 2002).

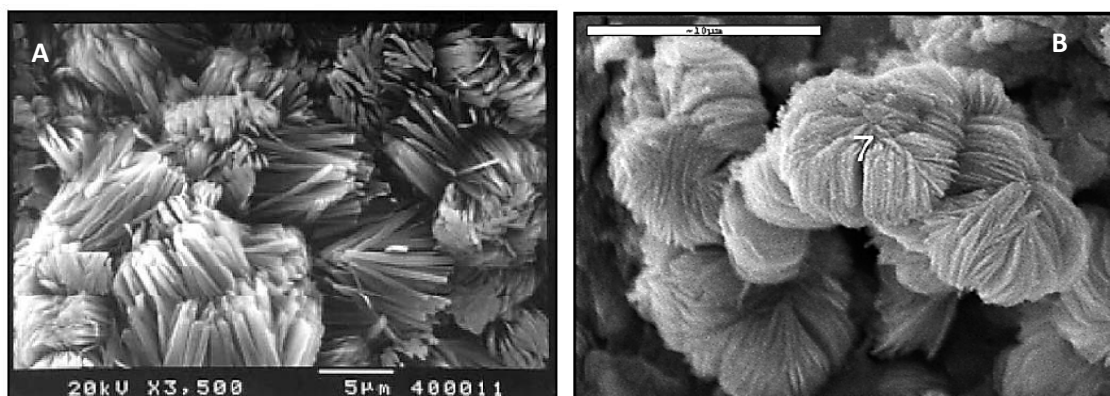


Figura 1.27. Morfologías de los productos de ASR, A) tipo espada (Fernández-Jiménez y Puertas 2002), B) tipo roseta (García-Lodeiro et al. 2007)

En general el contenido en álcalis ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) de los hormigones tiene que ser anormalmente alto y los áridos han de ser reactivos, para que estos procesos expansivos tengan lugar. Debido a que la fabricación de AAMs implica grandes cantidades de álcalis éstos se depositan en la estructura porosa del material pudiendo producirse reacciones ASR.

Se han realizado diversos estudios acerca de las reacciones ASR sobre sistemas de AAS. Bakharev et al. (2001a) encontraron que los hormigones de AAS activados con waterglass ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0.75$  y 4%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) eran más susceptibles de sufrir deterioro debido a ASR que los de OPC, pero su ensayo mostró que la expansión en estos hormigones era mitigada por el rápido desarrollo resistente que sufrían en las condiciones de alcalinidad a las que se realizan estos ensayos, así pues, consideraron indispensable realizar ensayos a tiempos largos (superiores a 2 años) sobre los AAMs.

Fernández-Jiménez y Puertas (2002) ensayaron probetas de mortero de OPC y de escorias activadas con NaOH (4%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) que contenían árido opalino mediante la norma ASTM C1260-94. Este es un método acelerado en el que se sumergen las probetas de mortero en una disolución 1M NaOH durante 16 días. Estas autoras concluyeron que tanto en ausencia como en presencia de álcalis externos los morteros de AAS expandían menos que los de OPC bajo condiciones similares debido a que en los morteros de escoria existe una competencia, a estas edades, entre la escoria anhidra y los agregados por los álcalis. Una de las principales conclusiones era que en los sistemas de AAS, esta norma debía de requerir tiempos más largos de ensayo que los 16 días indicados.



Al-Otaibi (2007) realizó varios ensayos, con una humedad relativa del 100% a 60 °C, sobre probetas de hormigón de 75 x 75 x 280 mm empleando: escorias vítreas activadas con 4 y 6% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y con silicato sódico con módulos de 1.0 y 1.65, también utilizó como muestras de control OPC y una mezcla de 40% OPC + 60% BFS y como árido en todas ellas un árido fino especialmente reactivo. Tras 1 año de ensayos este autor concluyó que el reemplazo del 60% de OPC por escoria reducía la expansión, de valores por encima de 0.185% a valores de 0.027%, y que la elección del tipo y dosificación del activador era importante porque a mayor contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  mayor expansión y a mayor módulo de silicatos menor expansión, siendo los hormigones de AAS menos susceptibles que los de OPC a sufrir la reacción de ASR. Explicó este comportamiento basándose en la literatura diciendo que el 80% de los álcalis en este tipo de materiales se combinan en los productos de hidratación y por lo tanto no se ven envueltos en las reacciones ASR.

Posteriormente, Puertas et al. (2009) estudiaron la reacción ASR, empleando también la norma ASTM C1260-94 ampliando el estudio a 4 meses, sobre probetas de mortero de AAS (activadas con waterglass) y de OPC, empleando tres tipos de árido distintos (silíceo, calcáreo no reactivo y calcáreo reactivo). Estos autores concluyeron que los procesos reactivos eran mucho más intensos en los morteros OPC que en los de AAS, probablemente debido a la ausencia de portlandita en estos últimos.

- ✦ Cuando el árido empleado fue el silíceo reactivo tanto en los morteros de OPC como los de AAS se observaron expansiones bajo las condiciones más agresivas (las probetas sumergidas en NaOH 1M a 80 °C). Dicha expansión era del orden de 4 veces superior en los morteros de OPC que en los de AAS.
- ✦ Al emplear el árido calizo no reactivo no se observaron expansiones en ninguno de los sistemas.
- ✦ Al utilizar dolomita como árido reactivo ninguno de los morteros sufrió expansión tras los 14 días de ensayo. Sin embargo sí se detectaron productos de la reacción de la dolomita (brucita). Este proceso de nuevo es más agresivo en el OPC que en las AAS.

Los morteros de AAS bajo las condiciones más agresivas muestran una disminución de la porosidad total y un aumento muy significativo de las resistencias mecánicas, probablemente debido a la reacción entre la escoria anhidra y el medio alcalino que genera nuevos productos de reacción.

En cuanto a la reacción ASR sobre sistemas de AAFA, Fernández-Jiménez et al. (2007) realizaron un estudio empleando la norma ASTM C1260-94 sobre morteros de cenizas volantes activadas con NaOH y con waterglass ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.16$ ), emplearon un árido no reactivo. Encontraron que en el tiempo de ataque que especifica la norma (16 días) ninguna de las dos matrices sufrió expansión, pero a través de DRX se confirmó la formación de nuevas zeolitas debido a la permanencia en la disolución agresiva. Por el contrario, al continuar el ensayo durante 180 días sí se observó expansión (Figura 1.28.), pero también la formación de más zeolitas, así pues, los autores concluyeron que la expansión en las probetas de morteros de AAFA se debía por una parte a la formación de los productos expansivos de la reacción ASR y por otra a la formación de estas nuevas zeolitas.

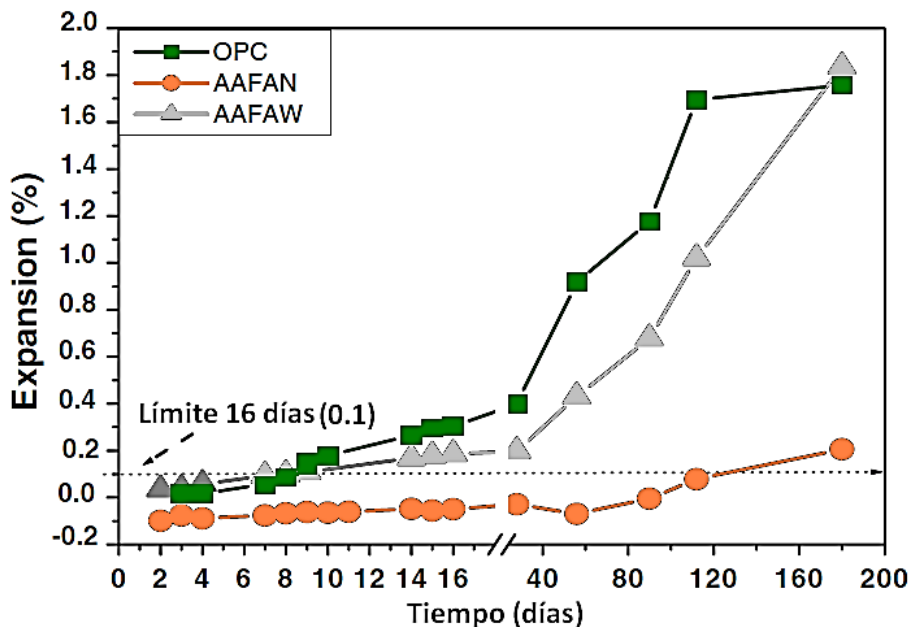


Figura 1.28. Expansión debida a la reacción ASR (Fernández-Jiménez et al. 2007)

García-Lodeiro et al. (2007) también emplearon la misma norma para estudiar la reacción ASR en morteros de AAFA (activadas con NaOH), en este caso emplearon tres áridos distintos, un árido silíceo no reactivo, ópalo y una mezcla 90:10 (árido silíceo:ópalo) denominada proporción pésima. Comparativamente los morteros de OPC mostraron la mayor expansión, incluso el que contenía el árido no reactivo sobrepasaba los límites de la norma a los 9 días. En función del árido empleado se obtuvieron resultados diferentes; en las probetas de AAFA que contenían árido silíceo no se observaban expansiones ni alargando el ensayo a 90 días. Mientras que, en las probetas que tenían la proporción pésima sí se observaba una ligera expansión y, en las que contienen un 100% de ópalo se observa un gran deterioro tras 24 horas de ensayo.

Al igual que en el estudio anterior de Fernández-Jiménez et al. (2007) estos autores encuentran una gran formación de nuevas zeolitas que se desarrollan rápidamente bajo estas condiciones de alta alcalinidad.

En general, las diferencias fundamentales entre el OPC y los AAMs, a efectos de durabilidad frente a la reacción árido-álcali, son la ausencia de portlandita (que se considera beneficioso) y la concentración de álcalis (alrededor del 3% en AAMs y del 0.8% en OPC); aparentemente, una concentración tan alta de álcalis en los sistemas activados alcalinamente, debería contribuir a la reacción ASR pero, los álcalis se combinan a los productos de reacción y/o con los silicoaluminatos anhidros de estos sistemas y el peligro de reacción se reduce drásticamente. Casi todos los estudios realizados a este respecto concluyen que los AAMs son mucho menos susceptibles a la reacción ASR que los basados en OPC.

### 1.4.3. Resistencia al fuego

Los incendios representan riesgos muy graves para los edificios ya que la elevación de la temperatura que se produce como consecuencia de ellos afecta a los materiales que lo componen, viéndose afectadas sus propiedades y modificándose su capacidad mecánica. Por otra parte pueden aparecer también deformaciones en los materiales que den lugar a más tensiones internas que pueden provocar el colapso del material, así pues la resistencia al fuego lleva implícita la capacidad de un material para resistir en el tiempo a la acción del fuego (Panias et al. 2015).

Según la norma UNE 23727:1990 "Ensayos de reacción al fuego de los materiales de construcción. Clasificación de los materiales utilizados en la construcción", los materiales se pueden clasificar en varios tipos: M0 (materiales incombustibles), M1 (Material combustible pero no inflamable), M2, M3 y M4 (materiales combustibles con distintos grados de inflamabilidad). La norma UNE-EN 1363-1:2000 "Ensayos de resistencia al fuego. Parte 1: Requisitos generales" habla sobre la estabilidad al fuego (EF) o capacidad portante de los materiales, como la capacidad de un elemento constructivo de mantener durante un tiempo determinado la estabilidad o capacidad portante de uso para impedir el colapso del edificio en caso de incendio siendo esta estabilidad dependiente del tipo de material y de su resistencia mecánica con la temperatura.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Así pues, el hormigón es clasificado como material incombustible, pero al ser sometido a la acción del fuego, es decir, elevadas temperaturas y a la acción de gases, puede sufrir desconchamiento y degradación de sus propiedades mecánicas (a partir de 300 °C). El acero estructural y las aleaciones de alta resistencia pierden alrededor de un 10% de su resistencia a temperaturas superiores a 315 °C, a partir de 450 °C sufren deformaciones y la desintegración de las estructuras a temperaturas de entre 550 y 600 °C (Sakkas et al. 2013a).

Los AAMs son buenos candidatos para ser empleados como protección pasiva contra el fuego ya que: Son polímeros inorgánicos clasificados como materiales incombustibles, presentan propiedades tipo cerámicas ya que las fases aluminosilicato tienen puntos de ebullición por encima de los 1100 °C por lo que en principio mantendrían la integridad estructural a elevadas temperaturas, son materiales endotérmicos ya que contienen agua (física y químicamente enlazada) y por lo tanto tienen la capacidad potencial de absorber calor y sus valores de conductividad térmica están en la región 0.1 – 0.3 W/m.K que es relativamente bajo en comparación con otros materiales de construcción (Sakkas et al. 2013b, Davidovits 2011).

Existen muy pocos estudios sobre el comportamiento a elevadas temperaturas de AAS. Rovnaníková et al. (2002) estudiaron el efecto de las altas temperaturas (200, 400, 600, 800, 1000 y 1200 °C) durante una hora de ensayo, sobre probetas de AAS activadas con una disolución de waterglass con un módulo de silicatos de 2.07. Los especímenes fueron curados de dos maneras distintas, sumergidos en agua o en atmósfera de laboratorio. Tal y como se puede observar en la Figura 1.29., las resistencias a compresión de las muestras aumentaban ligeramente a 200 °C, para luego disminuir entre 400 y 800 °C. Temperaturas superiores causaron aumentos en las resistencias, a 1200 °C en las probetas curadas en agua se observaron aumentos en las resistencias del 187%.

A través de DRX y ATD observaron que a altas temperaturas (800 °C) cristalizaba gran cantidad de akermanita, llegando a ser el producto mayoritario a 1200 °C. Estos autores achacaron el aumento de las resistencias mecánicas a la presencia de este compuesto.

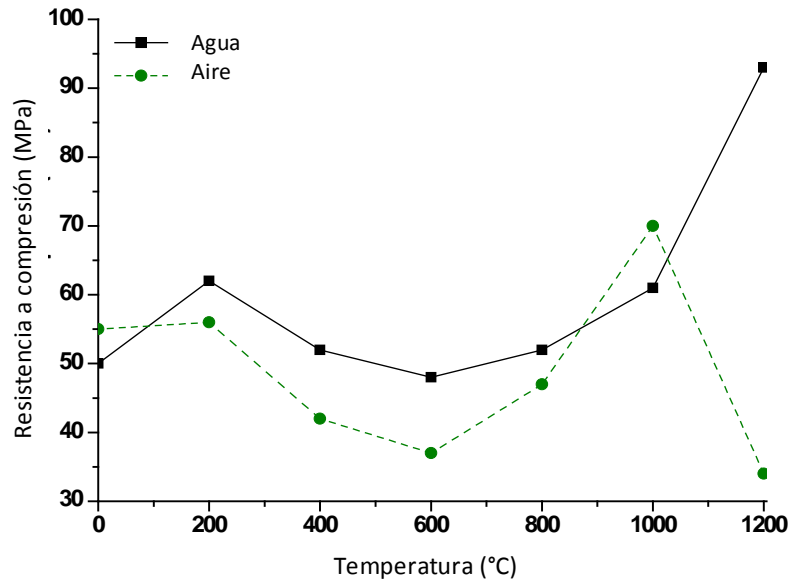


Figura 1.29. Resistencias a compresión de probetas de AAS tras ser sometidas a altas temperaturas (Rovnaníková et al. 2002)

Palacios (2006a) sometió a probetas de mortero de escorias vítreas activadas con NaOH y con waterglass (4% Na<sub>2</sub>O y SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=1.2) a temperaturas de 100, 300, 500, 700, 1000, 1100 y 1200°C durante 2 horas, tras estos ensayos observó ligeras variaciones en el color de las muestras, conservando en todos los casos una elevada cohesión aunque experimentan pérdidas importantes de resistencias mecánicas. Los principales fenómenos físico-químicos que se produjeron fueron: a 100 °C se produce la pérdida de agua libre, entre 300 y 500 °C se elimina parcialmente el agua químicamente combinada, a 700 °C se descompone totalmente el gel y se forma merwinita, akermanita y gehlenita y a temperaturas iguales o superiores a 1000 °C las principales fases cristalinas presentes son akermanita y gehlenita.

En el caso de las AAFA, Bakharev (2006) estudió el comportamiento de pastas activadas con disoluciones que contenían sodio y potasio a las temperaturas de 800, 1000 y 1200 °C, encontrando que, en general, las activadas con disoluciones de potasio presentaban mejor comportamiento frente a altas temperaturas, mientras que las activadas con disoluciones que contenían sodio presentaban fracturas, deterioro estructural y un aumento drástico del tamaño de poro. La descomposición de los aluminosilicatos a altas temperaturas provoca la salida del sodio, el silicio y el aluminio de la estructura formándose feldespato sódico.

Fernández-Jiménez et al. (2008) realizaron ensayos mecánicos a alta temperatura (desde 25 a 600 °C) sobre probetas prismáticas de pasta de ceniza volante activada alcalinamente con NaOH 8M y sobre probetas de OPC. Las pastas de OPC experimentaron (a 400 °C) una reducción de las resistencias a flexión mientras que las de AAFA aumentaban ligeramente. A 600 °C las pastas de OPC solo mantuvieron un 20% de las resistencias iniciales, apareciendo fisuras e incluso produciéndose la rotura del material. Sin embargo, las pastas de AAFA mostraban una matriz compacta y sin fisurar. Estos autores observaron que el comportamiento de estas probetas con el aumento de la temperatura era pseudo-plástico, probablemente debido a la formación de una fase vítrea. Al aplicar temperaturas por encima de 600 °C la plasticidad del material aumentaba hasta producirse deformaciones.

### 1.4.4. Resistencia a la penetración de cloruros

Teniendo en cuenta la exposición a ambientes marinos o el uso de sales de deshielo, la corrosión inducida por cloruros es uno de las causas de degradación más comunes en las estructuras de hormigón armado. El ataque por cloruros en el hormigón conlleva por una parte la corrosión del acero de las armaduras y por otra la interacción de los cloruros con los aluminatos cálcicos presentes como productos de hidratación de la matriz cementante y la formación de sal de Friedel ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Así pues, en Europa y Norte América el límite tolerable de cloruros por peso de cemento se sitúa alrededor del 0.4%.

El contenido crítico de cloruros que se considera adecuado para evitar la corrosión de los aceros depende de varios factores como las proporciones en la mezcla del hormigón, el tipo de cemento, el pH en los poros del hormigón, el contenido en la fase  $\text{C}_3\text{A}$  de los cementos, la relación líquido/sólido empleada, la temperatura, la humedad relativa y la propia superficie del acero. Aunque de todos ellos, la interfase hormigón – acero y el pH se consideran factores dominantes, ya que la formación de una interfase rica en cemento contribuye a mantener un pH elevado y por lo tanto a pasivar el acero.

Una de las ventajas más obvias del uso de los sistemas de AAMs frente a los de OPC en cuanto a la resistencia a la penetración de cloruros es que no se ha observado la formación de sal de Friedel en estos sistemas ni otros compuestos clorados cristalinos lo que indica que por esta vía son más resistentes que los sistemas de OPC.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los métodos más empleados para medir la permeabilidad a la penetración de cloruros es la norma ASTM C1202 – RCPT (*rapidchloridepermeability test*), este ensayo especifica la permeabilidad de los cloruros basándose en la conductividad eléctrica que atraviesa los especímenes durante 6 horas, siendo necesario realizar ensayos de muestras sumergidas para obtener unos buenos resultados. Este ensayo se emplea fundamentalmente con morteros y hormigones preparados con cementos especiales o con materiales suplementarios. La conductividad eléctrica en un hormigón saturado en agua depende no solo de su estructura porosa sino también de los iones disueltos en la disolución de los poros. Así pues, la concentración iónica o incluso la relación líquido/sólido del hormigón pueden afectar a los resultados.

La sustitución de cemento portland por escorias vítreas contribuye a reducir la difusión por cloruros en las pastas, morteros y hormigones, Roy et al. (2000) estudiaron comparativamente pastas de OPC y de mezclas de OPC con escorias vítreas activadas con distintos activadores alcalinos (NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) observando que la adición de escorias reducía la difusión de los cloruros, debido probablemente a la menor porosidad encontrada en estas pastas así como a la presencia de una estructura porosa más refinada. Bernal et al. (2011b) estudiaron la permeabilidad a cloruros de muestras de hormigón de acuerdo al método anteriormente mencionado (ASTM C1202), los valores de transferencia de carga a 28 días se muestran en la Figura 1.30, como se puede observar las muestras de AAS presentan menores valores de conductividad, que según este ensayo se corresponden con una baja permeabilidad a cloruros.

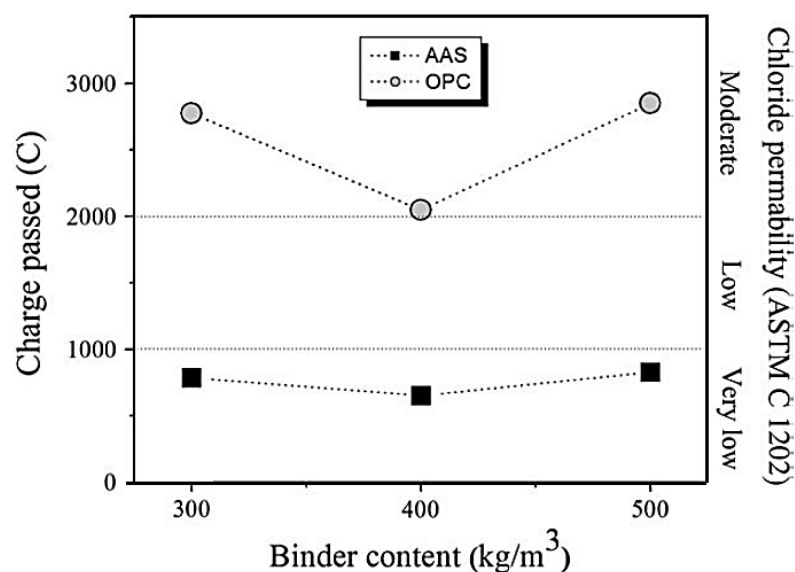


Figura 1.30. Resultados del ensayo de RCPT para hormigones de AAS y OPC tras 28 días de curado (Bernal et al. 2011b)

A pesar de los buenos resultados obtenidos con los hormigones de AAS estos autores insisten en que hay que tener en cuenta que este método se basa fundamentalmente en datos de conductividad eléctrica que depende de la estructura porosa y de la composición iónica de la disolución de los poros. Los materiales basados en sistemas de AAS presentan una gran concentración iónica en esta disolución, especialmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$  que puede influir en los resultados del ensayo, por lo que los valores obtenidos se pueden considerar como un control de calidad cuando se compara con materiales similares.

El método RCPT fue empleado por Adam (2009) para estudiar hormigones con base AAFA y AAS, este autor encontró que al llevar a cabo ensayos cortos, los sistemas de AAS mostraban menores valores de conductividad eléctrica que los correspondientes hormigones de AAFA. Por otra parte, esta metodología predecía que los sistemas de cenizas activadas alcalinamente presentaban mayor difusión de cloruros que el hormigón de OPC, mientras que los ensayos que implicaban que las muestras fueran sumergidas en disoluciones con  $\text{Cl}^-$  mostraban que estos mismos hormigones de AAFA dejaban pasar una menor cantidad de cloruros que el resto de muestras ensayadas. Por lo que propuso que el exceso de carga iónica en la disolución de los poros del material causaba el exceso de conductividad eléctrica, dando resultados contradictorios. Estos resultados concuerdan con lo observado anteriormente por Bernal et al. (2011b), la gran influencia de la concentración iónica de las disoluciones de los AAMs en los resultados de este tipo de ensayos.

### **1.4.5. Resistencia a la carbonatación**

La carbonatación se define como la interacción de los materiales en base cemento con el  $\text{CO}_2$  atmosférico y es uno de los procesos de degradación que más drásticamente afectan a la durabilidad de las infraestructuras de ingeniería civil, especialmente en zonas con clima húmedo y cálido.

Teniendo en cuenta que la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es relativamente baja, el proceso de carbonatación natural es lento, por ello, se emplean métodos acelerados para estudiar el comportamiento de los materiales. Estos métodos consisten en exponer a los materiales a altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  controlando la temperatura y la humedad relativa (HR).



## 1. INTRODUCCIÓN

Estos parámetros no son constantes en todos los métodos, así pues, en la norma RILEM CPC – 18, el flujo de CO<sub>2</sub> no está especificado pero sí la temperatura (20 °C) y la HR = 65%. El método “NordtestMethod: NT Build 357” indica un flujo de CO<sub>2</sub> = 3%, HR = 55 – 65% pero no especifica temperatura, y en el método portugués LNEC E391 la concentración de CO<sub>2</sub> = 5 ± 0.1%, temperatura = 23 ± 3 °C y HR = 55 – 65%.

En España la norma vigente a este respecto es la UNE EN 13295:2005 “Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistencia a la carbonatación” indica que puede ser empleada en pastas, morteros y hormigones y consiste en un ensayo acelerado en el que las probetas se exponen a la acción de una atmósfera que contiene el 1% de CO<sub>2</sub> a una temperatura de (21 ± 2) °C y con una humedad relativa del (60 ± 10) %. La profundidad de la carbonatación se debe medir en superficie rota, que se rocía con una solución indicadora de fenolftaleína y a continuación medir la profundidad de la carbonatación (60 ± 5) minutos después del rociado. La fenolftaleína presenta color rosa – rojo a pH entre 8 y 10 siendo incolora en el resto, el hormigón no carbonatado debería presentar coloración rosa uniforme.

En los cementos portland la carbonatación se produce cuando el CO<sub>2</sub> de la atmósfera difunde a través de la red porosa del material y se disuelve formando HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, este anión es un ácido débil que reacciona con los productos de hidratación del cemento presentes en la matriz, especialmente la portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), el gel C–S–H, los aluminatos cálcicos y la etringita para formar los polimorfos del carbonato cálcico a través de un proceso de descalcificación de los mismos. La pérdida de calcio induce una disminución en las resistencias de los productos de reacción y la disminución del pH, contribuyendo no solo a la pérdida de cohesión en la matriz sino a la corrosión de las armaduras del hormigón (Bernal 2015).

Teniendo en cuenta la variedad de concentraciones de CO<sub>2</sub> encontradas en las distintas metodologías, Castellote et al. (2009) realizaron un estudio comparativo, sobre pastas de OPC, con el objetivo de comprobar que concentración de CO<sub>2</sub> es comparable con la carbonatación natural, empleando diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> (3%, 10% y 100%) así como la concentración considerada como natural (≈0.03%), estos autores concluyeron que al emplear concentraciones elevadas del gas (10 y 100%) se producía la carbonatación total de las muestras pero, cuando se empleaban concentraciones de 0.03% y 3% de CO<sub>2</sub> la carbonatación no afectaba completamente al gel C–S–H, obteniéndose relaciones Ca/Si muy similares (1.23 y 1.18 respectivamente). Por lo tanto, el proceso de carbonatación acelerado empleando

concentraciones de CO<sub>2</sub> que excedan el 3% provoca cambios en la estructura de los productos de hidratación mucho más dramáticos que los ocasionados por la carbonatación natural.

No solo la concentración de CO<sub>2</sub> influye en la carbonatación de las muestras, la humedad relativa también es un factor condicionante. Para grados de humedad elevados los poros de los materiales se encuentran llenos de agua, por lo que se dificulta la difusión del CO<sub>2</sub> gaseoso, mientras que con un grado bajo no hay humedad suficiente para promover la solvatación e hidratación del CO<sub>2</sub> para formar ácido carbónico. Pero, con condiciones intermedias se favorece tanto la difusión como las reacciones cinéticas y por lo tanto se acelera la carbonatación (Fernández – Bertos et al. 2004).

En un artículo reciente Bernal et al. (2014b) evaluaron el efecto conjunto de la humedad relativa y la concentración de CO<sub>2</sub> en el progreso de la carbonatación acelerada de hormigones de escorias/metacaolín activados alcalinamente, confirmando los resultados anteriores, la carbonatación es mayor al emplear una humedad relativa del 65% comparada con el 50% y el 80%, sin embargo, a edades avanzadas de ensayo este efecto es menos pronunciado.

Teniendo en cuenta las diferencias entre los productos de reacción del OPC y de los cementos activados alcalinamente, se espera que los mecanismos de la carbonatación sean diferentes; por una parte, la disolución de los poros en los materiales activados alcalinamente está basada en hidróxidos alcalinos, disoluciones que absorben CO<sub>2</sub> del aire para formar carbonatos o bicarbonatos alcalinos. Por otra parte, el bajo contenido en calcio así como el grado de entrecruzamiento del gel son parámetros relevantes para su degradación por decalcificación.

El mecanismo de carbonatación de los geles de las pastas de escorias activas alcalinamente con NaOH y waterglass fue descrito por Palacios y Puertas (2006b), este mecanismo implica la reacción entre el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> disuelto en la fase acuosa y los cationes Ca<sup>2+</sup> entre las cadenas de silicatos del gel para formar un gel rico en silicio y gel de sílice. Además, se forman compuestos con aluminio en posiciones tetraédricas a partir del aluminio que forma parte del gel. Estos autores diseñaron un esquema del mecanismo de la carbonatación en estas pastas que se muestra en la Figura 1. 31.

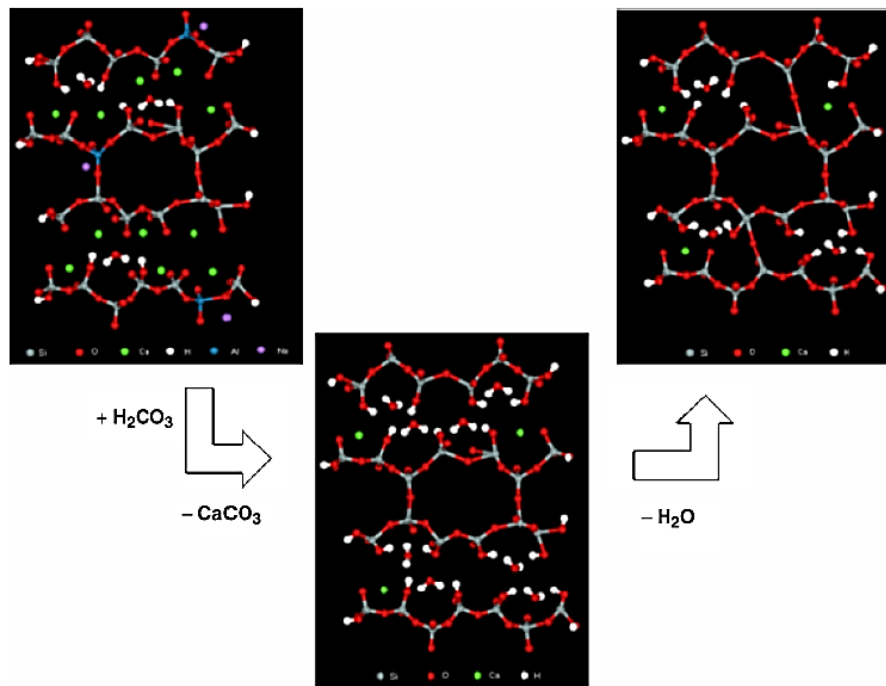


Figura 1.31. Esquema de la carbonatación en las pastas de AAS (Palacios y Puertas 2006b)

Los materiales activados alcalinamente parecen ser más susceptibles a la carbonatación. Bakharev et al. (2001b) observó este hecho en hormigones de escoria activada alcalinamente expuestos a agua carbonatada ( $\text{NaHCO}_3$  0.35M).

Adicionalmente, hay varios estudios que indican que el nivel de carbonatación en los cementos de escorias activadas alcalinamente es dependiente del activador empleado; Deja (2002a) concluyó que la carbonatación penetra menos cuando se emplea waterglass como activador, por el contrario Puertas et al.(2006) dedujeron que, independientemente de la disolución empleada, la descalcificación del gel tiene lugar, aunque las propiedades de los morteros tras la carbonatación si difieren en función de la naturaleza del activador, así pues, al emplear waterglass la decalcificación del gel conduce a una pérdida de cohesión y al incremento de la porosidad en detrimento de las resistencias mecánicas. Cuando se emplea NaOH la carbonatación contribuye a la cohesión de los morteros probablemente como resultado de la precipitación de grandes cantidades de carbonato cálcico en los poros, causando una disminución en la porosidad total y por lo tanto un aumento de las resistencias mecánicas (Figura 1.32).

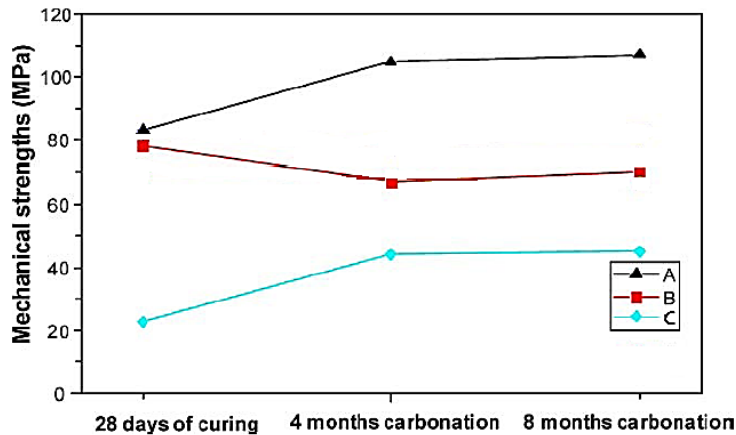


Figura 1.32. Resistencia mecánica durante la carbonatación A) OPC, B) AAS-Wg, C) AAS-NaOH (Puertas et al. 2006)

El tipo de carbonato que se forma en los cementos activados alcalinamente ha sido estudiado por Bernal et al. (2012, 2013), bajo condiciones atmosféricas se ve favorecida la formación de natrón ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) sin embargo, en las muestras sometidas a carbonatación acelerada (entre el 1 y el 100% de  $\text{CO}_2$ ) prevalece la nahcolita ( $\text{NaHCO}_3$ ). El natrón presenta un volumen molar mayor que la nahcolita, por lo que en condiciones aceleradas este mineral rellena menos espacio en la red porosa, produciéndose un bloqueo de los poros menor que el que se produciría en condiciones normales.

Por otra parte, los productos de reacción que se forman en la carbonatación acelerada también difieren según la concentración de  $\text{CO}_2$  empleada. En particular, a altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  los bicarbonatos están más favorecidos que los carbonatos. Esto conduce a la disminución del pH tras la carbonatación, dando una idea falsa de comienzo de la corrosión de las armaduras del hormigón (Bernal et al. 2012).

La carbonatación de cenizas activadas alcalinamente ha sido menos estudiada, Criado et al. (2005) comprobaron que si las condiciones de curado no eran óptimas, se producía un proceso rápido de carbonatación, formándose nahcolita y reduciéndose el pH, y por lo tanto la activación de las cenizas volantes. Estos resultados coinciden con los encontrados por Bernal et al. (2013), estos autores comprobaron la formación de nahcolita así como la de carbonato sódico heptahidrato ( $\text{NaCO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en muestras curadas 1 día con un 5% de  $\text{CO}_2$ , pero no encontraron cambios en la estructura del gel N-A-S-H ni a través de RMN ni de termogravimetría, aunque sí se observaron pérdidas en las resistencias mecánicas.

### 1.4.6. Resistencia a ataques químicos (medios ácidos y básicos)

Los materiales una vez puestos en obra pueden entrar en contacto con un amplio rango de agentes agresivos, en su mayoría disueltos en agua, que pueden afectar a su durabilidad.

#### 1.4.6.1. Lixiviación

Los procesos de lixiviación son aquellos en los que los contaminantes orgánicos, inorgánicos o radionúclidos son liberados de una fase sólida hacia el agua circundante bajo la influencia de la todo tipo de reacciones (disolución, equilibrios sorción/desorción, formación de complejos, pH, equilibrios redox, etc.). El proceso en sí mismo es sencillo, el material expuesto a la acción del agua libera elementos que pasan a la superficie o se mantienen en el interior en función de la porosidad de los materiales (Abora et al. 2014).

Uno de los mayores riesgos asociados al uso de sub-productos industriales en construcción es el hecho de que pueda existir migración de contaminantes desde el material al medioambiente. La liberación de los contaminantes en contacto con el agua puede poner en peligro las aguas y suelos circundantes. A este respecto, los materiales empleados para fabricar los AAMs (escorias, cenizas volantes, etc...) pueden contener elementos tóxicos, tales como metales pesados, elementos orgánicos como hidrocarburos policíclicos aromáticos, especies radioactivas, etc. Cuando estos materiales se ponen en obra se encuentran expuestos al medioambiente, lluvia, agua superficial y aguas subterráneas que pueden producir la lixiviación de estos componentes potencialmente nocivos para la vida.

Por todo ello es necesario realizar ensayos que reproduzcan en la medida de lo posible condiciones reales para poder evaluar este tipo de procesos. Este tipo de ensayos se realizan para intentar medir el máximo potencial de filtración que tiene un material bajo condiciones extremas, se emplean relaciones líquido/sólido muy elevadas y pH específicos para potenciar la lixiviación, así mismo se suele emplear agitación. Se suele medir la cantidad de especies que han sido lixiviadas, su concentración e incluso si se conoce dicha concentración en el material de partida se puede calcular el % que ha sido lixiviado. Algunos de los ensayos más comunes son el US EPA TCLP, el EA NEN 7371:2004 y ANSI/ANS 16.1.

## 1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de este tipo de ensayos a los sistemas de AAMs requiere de la adición de ácidos para mantener el pH durante el ensayo debido a que los materiales lixivian álcalis. Si estos ensayos son aplicados sobre las materias primas (escorias o cenizas) que pueden lixiviar componentes ácidos puede ser necesario aplicar bases para mantener el pH. Como en la mayoría de los casos, estas metodologías son específicas para OPC, incluyendo condiciones fijas como relaciones líquido/sólido, pH, etc. (Abora et al.2014).

En este sentido, se han realizado estudios de lixiviación sobre los AAMs con el fin de estudiar su capacidad para confinar e inmovilizar metales pesados y elementos tóxicos. En principio y debido a que la inmovilización de metales está íntimamente relacionada con la porosidad y que los materiales basados en AAS presentan una menor porosidad (micro y mesoporosidad, con una baja proporción de poros capilares) que los preparados con OPC, parecen ser unos buenos candidatos. Así mismo, los altos valores de pH (>12) y las condiciones reductoras de estos materiales contribuyen a disminuir la solubilidad de los hidróxidos de metales y a reducir parcialmente los cationes (la presencia de iones  $S^{2-}$  ayuda a reducir los cationes  $Cr^{6+}$  y  $Fe^{3+}$  a  $Cr^{3+}$  y  $Fe^{2+}$ ) y por lo tanto favorecer su inmovilización.

A este respecto, Deja (2002b) estudió la influencia de la adición del 1 – 2% de  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$  y  $Pb^{2+}$  sobre morteros de AAS activados con  $Na_2CO_3$  y waterglass (2 – 7%  $Na_2O$ ) concluyendo que aunque la adición de estos metales tiene efecto sobre las resistencias mecánicas de los morteros (nunca superiores al 15% tras 2 años de ensayos) el grado de inmovilización de los cationes  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  era superior al 99.9% y para el  $Cr^{6+}$  del 99%. El grado de inmovilización en los morteros activados con waterglass era inferior a los activados con  $Na_2CO_3$ , probablemente debido a la presencia de microfisuras (debidas a la retracción) en los primeros que pueden contribuir a la migración de los cationes.

Palomo y Palacios (2003) estudiaron la capacidad de las pastas de AAFA (activadas con NaOH 8M) de inmovilizar cromo y plomo. Encontraron que la presencia del primero afectaba al proceso de activación debido a la formación de  $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ , pero estas matrices sí fueron capaces de inmovilizar plomo, ya que se formaba  $Pb_3SiO_5$ , compuesto muy insoluble del que solo se lixivieron trazas (ppb).

## 1. INTRODUCCIÓN

La capacidad de inmovilizar Cs de estas mismas matrices fue estudiada por Fernández-Jiménez et al. (2005d), estos autores emplearon el ensayo TCLP (*ToxicCharacteristicLeachingProcedure*), consistente en mantener bajo agitación constante durante 18 horas a  $22 \pm 3$  °C 100 gramos de muestra en 2 litros de una disolución de ácido acético glacial (pH 2.88), transcurrido este tiempo de ataque, se filtra la mezcla y se analizó mediante ICP-MS. Al igual que en el caso anterior, las resistencias mecánicas de las probetas disminuyeron ligeramente al incorporar Cs, especialmente si era en forma de  $\text{CsNO}_3$  (ya que disminuye el pH de la mezcla) pero tras el ensayo solo se lixiviaron pequeñas cantidades de Cs. Estos autores establecieron que ello era debido a que el Cs se une químicamente a los productos de reacción de las cenizas volantes (Figura 1.33.).

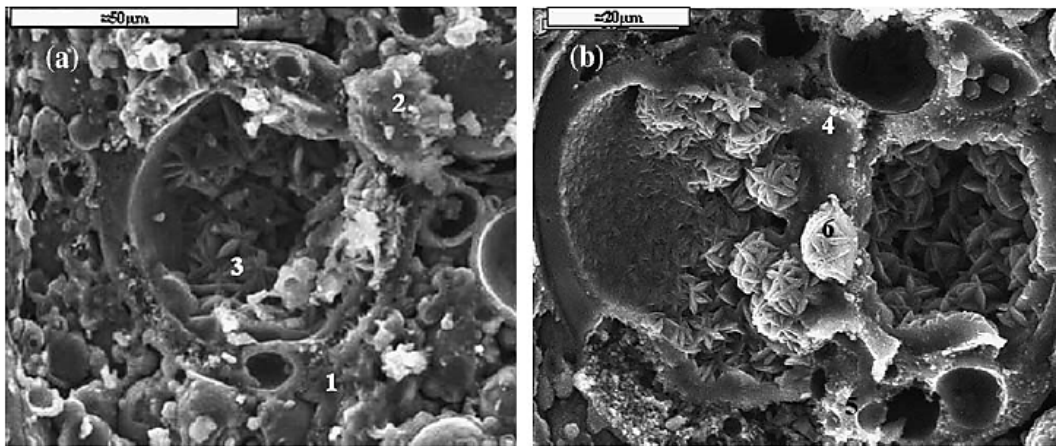


Figura 1.33. Muestras a) con  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (puntos 1-3) y b) con  $\text{CsNO}_3$  (puntos 4-6) (Fernández-Jiménez et al. 2005d)

Estos mismos autores (Fernández-Jiménez et al. 2005e) estudiaron la capacidad de matrices de AAFA y AAMK para fijar As, encontrando que aunque estas matrices eran capaces de encapsular pequeñas cantidades en la red porosa, los niveles lixiviados siempre sobrepasan los límites permitidos por la US *Environmental Protection Agency* (5 ppm).

En general, Zhang et al. (2008) concluyen que la capacidad de los AAFA de inmovilizar metales pesados depende de la forma en la que se incorporen dichos metales y del agresivo de la disolución lixivante.

### 1.4.6.2. Resistencia a medios básicos

La exposición de las pastas de OPC a condiciones de alcalinidad y humedad conducen a la lixiviación de la portlandita y a la descalcificación del gel C–S–H tal y como ocurre en medio ácido. La inmersión de AAFA en disoluciones de alta alcalinidad (1, 5, 8M de NaOH y KOH, 2.2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 2.5M de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) no tienen un gran efecto en la estructura de los geopolímeros, pero, si se someten a la acción de pH > 14 se produce la lixiviación del Si y el Al que conduce al colapso de la estructura porosa del material (Sindhunata et al. 2008).

Gordon et al. (2011) estudiaron la durabilidad de mezclas de AAFA/AAS (2:1), expuestas a una disolución de 2.5M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y a agua destilada. Estos autores emplearon muestras poco maduras, curadas 48 horas a 40 °C, con el objeto de que fueran porosas y así se acelerara el ataque químico. Encontraron que la mayoría de las muestras examinadas sufrieron pérdidas sustanciales de resistencia mecánica tras ser sumergidas en la disolución de carbonatos, así pues, concluyeron que la clave de la durabilidad de los geopolímeros se encontraba en mantener una baja porosidad, reduciendo así la accesibilidad de los productos de reacción.

### 1.4.6.3. Resistencia a medios ácidos

La forma más importante de ataque ácido a las matrices cementantes tiene lugar por reacciones de intercambio iónico, que conducen a la degradación de las estructuras y debilita a los materiales. Al igual que en el resto de ataques a los materiales, es necesario aplicar métodos que reproduzcan adecuadamente las condiciones reales, pero de forma acelerada para así obtener resultados de forma rápida que den una idea de cómo se comportará el material con el tiempo (Bascarevic 2015).

La degradación química implica el uso de ácidos orgánicos e inorgánicos y en general se suelen realizar ensayos en los que se sumergen los materiales en estas disoluciones agresivas, más o menos concentradas, durante tiempos determinados. El tipo de muestras empleadas también tiene una gran influencia en este tipo de ensayos, porque los resultados obtenidos en pastas y morteros no se pueden extrapolar a hormigones ya que en estos últimos existen interacciones entre la matriz cementante y los áridos. La resistencia de las matrices de cemento al ataque ácido depende de la estructura porosa, la capacidad de la matriz para neutralizar el ácido y los productos que se formen tras el ataque.



## 1. INTRODUCCIÓN

El tipo de ácido empleado es un factor determinante en el ataque, en este sentido, los ácidos débiles son más agresivos que los fuertes ya que los primeros pueden contener sales que solubilicen el calcio de los productos de hidratación y su efecto es mucho más dañino que el de los ácidos fuertes.

Para comprobar la influencia del tipo de ácido empleado en la estabilidad de las matrices, Shi y Stegemann (2000) emplearon como ácido fuerte ácido nítrico (pH = 3) y como ácido débil ácido acético (pH = 3 y 5), sobre pastas de OPC, escorias y cenizas activadas y un cemento con alto contenido en alúmina, yeso y cal que los autores denominan HAC (*High Alumina Cement*). Tras un año de curado se sumergieron las pastas en las distintas disoluciones ácidas, durante 580 días en ácido nítrico, 365 días en ácido acético (pH 5) y 80 días en ácido acético (pH 3), manteniéndose los pH de estudio. Estos autores concluyeron que, tras el ataque en las pastas de OPC, AAS y AAFA se formaba una capa protectora consistente en  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  que protege al resto de la pasta. Las pastas de HAC, por el contrario, se descomponen debido a que la ettringita (producto de reacción mayoritario) se descompone en medio ácido. A un mismo pH, el ácido acético es mucho más corrosivo que el nítrico, así mismo, a menor pH mayor es la velocidad del ataque (Figura 1.34.).

En general, la resistencia de las pastas al ataque se debe a la naturaleza de los productos de reacción así como a la porosidad de las muestras.

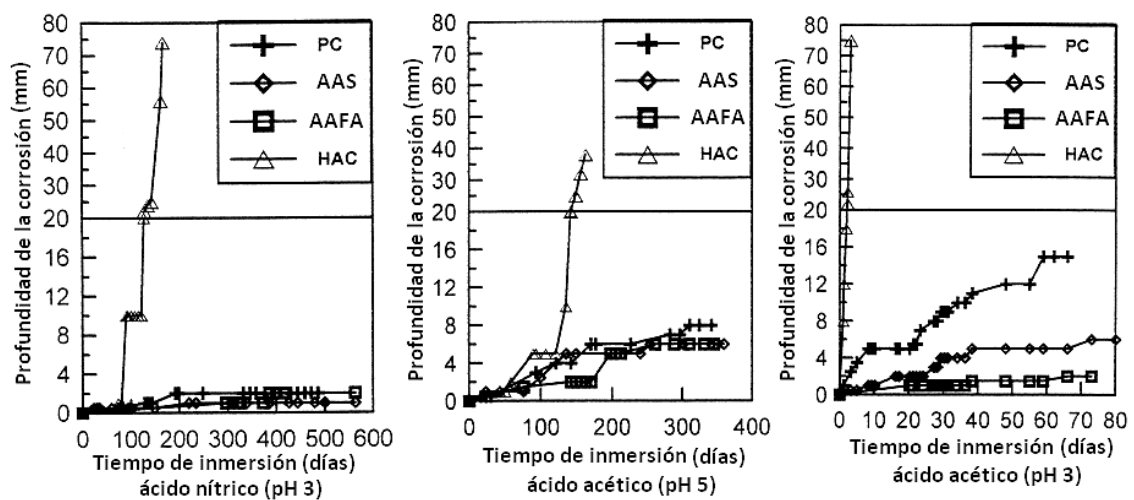


Figura 1.34. Corrosión de las distintas pastas en ácidos (Shi y Stegemann 2000)

## 1. INTRODUCCIÓN

La resistencia al ataque ácido en hormigones de AAS fue estudiado por Bakharev et al. (2003) empleando para ello ácido acético con  $\text{pH} = 4$  durante 12 meses y un hormigón de OPC como muestra de referencia. La durabilidad de los hormigones de AAS es mayor a los de OPC, con pérdidas de resistencia mecánica del 33% frente al 47%. El mecanismo de deterioro implica la descalcificación de los geles y la formación de sales solubles de acetato cálcico.

Fernández-Jiménez et al. (2007) emplearon un ácido fuerte HCl 0.1M sobre morteros de AAFA (activadas con NaOH 8M, y mezcla de NaOH 12.5M + 15% waterglass) y OPC, encontrando pérdidas de resistencia mecánica a 90 días del orden del 23 – 25% en AAFA y 47% en OPC. Estos autores detectaron también la pérdida de aluminio en las zeolitas y en los geles, con la formación de especies Si–OH y Al–OH y por lo tanto la formación de dímeros y descomposición de gel que conlleva a su vez pérdidas de masa. Este mismo ensayo fue llevado a cabo por Donatello et al. (2013) sobre probetas de pasta y mortero de CEM II sulforesistente y mixtas (80% FA + 20% Clinker OPC) y observaron pérdidas de resistencia en los morteros, tras 90 días de ataque, de entre el 85 – 90% (Figura 1.35.). En ambas pastas observaba la formación de geles de sílice amorfa proveniente de la degradación de los geles.

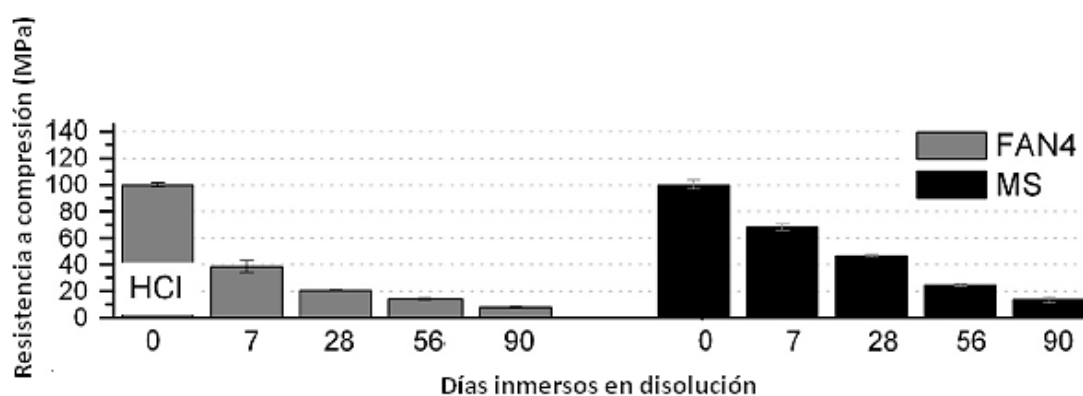


Figura 1.35. Resistencias mecánicas de morteros inmersos en HCl 0.1M (Donatello et al. 2013)

En geopolímeros, el empleo de ácidos débiles suele ir asociado al reemplazo de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  y al utilizar ácidos fuertes el resultado es el ataque directo a la estructura de aluminosilicatos con pérdida de aluminio. Todo esto implica la formación de estructuras más condensadas de polímeros de silicio y zeolitas que suele conducir en la mayoría de los casos a pérdidas significativas de resistencia mecánica (Bascarevic 2015).

## 1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los trabajos publicados con AAMs a este respecto se basan en las pérdidas de resistencia mecánica que conllevan los ataques ácidos, que puede deberse a que las muestras estén degradadas y pierdan su geometría, pero teniendo en cuenta que la degradación de los AAMs en medios ácidos se debe a un doble proceso de disolución y lixiviación de los materiales y a la deposición de los nuevos productos en la estructura es necesario examinar la degradación de estos materiales desde otro punto de vista; es decir qué cambios físicos, químicos y microestructurales debidos a la descalcificación de los principales productos de reacción se están produciendo, de manera que se pueda explicar el comportamiento mecánico y de estabilidad de volumen producido en estas condiciones agresivas. Este estudio no se ha realizado y se aborda en esta Tesis Doctoral.

Normalmente la descalcificación se asocia a un proceso de degradación del cemento portland en agua, que, al igual que en los procesos de lixiviación comentados anteriormente, implica que el material expuesto a la acción del agua libere elementos que pasan a la superficie o se mantengan en el interior en función de la porosidad de los materiales, en este caso el catión afectado es el calcio ya que este fenómeno afecta a los productos de hidratación del cemento portland, es decir, portlandita y gel C-S-H.

Este proceso en agua es muy lento por lo que es necesario emplear métodos acelerados. El más común es el empleo de disoluciones ácidas, más concretamente  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6M. El uso de esta disolución acelera el proceso y por otra parte no afecta al contenido de silicio en las muestras. Puertas et al. (2012) emplearon esta disolución para estudiar el proceso de descalcificación de pastas de OPC, cemento portland blanco (WOPC) y en la fase  $\text{C}_3\text{S}$ , encontrando que, tal y como se ha comentado anteriormente la descalcificación afecta a las fases hidratadas del cemento, portlandita, gel C-S-H y etringita, formándose geles tipo gel de sílice con bajas relaciones Ca/Si.

La descalcificación de AAMs ha sido muy poco estudiada, Komkjenovic et al. (2012) realizaron un estudio sobre probetas de mortero de CEM II y de AAS (activadas con un 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.6$ ) tras permanecer sumergidas en una disolución 6M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  durante las edades de 30, 60 y 90 días. Estos autores encontraron que aunque, al igual que en los morteros de CEM II, se produce una reducción en la relación Ca/Si en el gel C-A-S-H de las AAS, la reducción en las resistencias mecánicas era mucho menor que en el caso del cemento. Los morteros de AAS son mucho más resistentes que los de OPC al proceso de descalcificación por varios motivos: la ausencia de portlandita, el alto grado de polimerización de las cadenas de silicato así como el aumento en la relación Al/Si en el gel C-A-S-H y la formación de una capa protectora de gel de sílice polimerizado debida a la descalcificación del mismo.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Estos ensayos de descalcificación de AAS han sido realizados a edades avanzadas, a partir de 30 días de ensayo, pero la cinética de estos procesos es muy rápida tal y como se ha observado en los ensayos realizados a este respecto sobre pastas de OPC, por lo que se considera necesario realizar un estudio sobre el proceso de descalcificación de pastas de escorias activadas alcalinamente a tiempos cortos y su influencia sobre los principales productos de reacción de las AAS.

El efecto de esta misma metodología, inmersión en una disolución 6M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , sobre las cenizas volantes activadas alcalinamente fue estudiada por Bascarevic et al. (2013). Estos autores emplearon probetas de pasta y de mortero preparadas con tres cenizas volantes distintas, activadas con una disolución de silicato sódico con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.04$ , empleando, al igual que en el caso anterior, tiempos de ensayo largos (28, 90, 180, 365 y 540 días). En este caso observaron cómo, a partir de los primeros 28 días de ensayo, se producía un descenso en las resistencias mecánicas que luego se mantenía prácticamente constante hasta el final del ensayo. Este hecho indicó que las alteraciones más importantes en estos materiales se produjeron durante los primeros 28 días de contacto con la disolución agresiva. Los autores concluyeron que la disminución en las resistencias mecánicas se debía a la formación de defectos en la estructura del gel N–A–S–H, debido a la ruptura de enlaces Si–O–Al. Así mismo, observaron la lixiviación de los cationes alcalinos y alcalinotérreos de la estructura del geopolímero y supusieron que el balance de carga en el gel se compensaba por los iones amonio o por hidroxilos.

En este caso, queda de nuevo patente la necesidad de realizar estudios a tiempos cortos sobre el efecto que tiene una disolución 6M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sobre los productos de reacción de pastas de cenizas activadas alcalinamente.

Tal y como se ha comentado anteriormente, ninguno de los estudios realizados sobre descalcificación/lixiviación en medios ácidos sobre escorias vítreas y cenizas volantes activadas alcalinamente se ha realizado a tiempos cortos de ensayo. Por otra parte, tampoco se ha tenido en cuenta en dichos estudios, la influencia que tienen factores tan importantes como la naturaleza y concentración del activador, así como la composición química de las escorias vítreas y las cenizas volantes de partida. Estos aspectos serán fundamentales en el estudio realizado en la presente Tesis Doctoral.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**



## 2. OBJETIVOS

---

Tal y como se ha expuesto en la Introducción, uno de los mayores obstáculos para la adopción generalizada de la tecnología de la activación alcalina en la industria de la construcción es la falta de normativa aceptada de manera uniforme y que permita que este tipo de materiales sean probados de manera análoga a los cementos tradicionales.

A este respecto, y aunque existe un amplio conocimiento en torno al comportamiento resistente y durable de estos materiales activados alcalinamente, existen aún ciertas lagunas de información que se consideran fundamentales para, por un lado, garantizar la correcta puesta en obra de estos materiales y por otro, conocer el comportamiento durable en medio ácido de los mismos.

Para poder llevar a cabo una correcta puesta en obra, es fundamental conocer el comportamiento reológico de estos materiales, ya que, hasta la fecha no está suficientemente controlado, su conocimiento es muy escaso y con resultados experimentales muy dispares. El conocimiento y control del comportamiento reológico de estos materiales es fundamental e imprescindible para poder establecer unos criterios de fabricación que puedan ser incluidos en normas que garanticen su utilización como conglomerantes y que permitan, inicialmente, poner en el mercado a estos materiales de construcción más eco-eficientes.

Por otra parte, aunque es bien sabido que estos sistemas de materiales activados alcalinamente (AAM) son más estables en medios ácidos que los sistemas de cemento Portland, existen muy pocos estudios sobre el comportamiento de estos sistemas frente a agresivos que pueden inducir procesos de descalcificación o lixiviación de pastas de AAM. Los únicos trabajos publicados hasta la fecha estudian el comportamiento de pastas y morteros de escorias y cenizas activadas alcalinamente frente a una disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Este estudio se ha realizado, en ambos casos a partir de tiempos de curado superiores a los 28-30 días.

## 2. OBJETIVOS

---

Por todo ello, el objetivo general de la presente Tesis Doctoral es:

**Profundizar en el conocimiento del comportamiento reológico y la durabilidad frente a agresivos ácidos de sistemas de cementos alcalinos.**

Como objetivos secundarios derivados del objetivo general están:

- ✦ Estudio de las condiciones de activación sobre las propiedades reológicas de estos sistemas alcalinos (AAS y AAFA). En el caso de las AAS, la influencia del tipo y concentración del activador y en el caso de las AAFA la influencia de la concentración del activador y de la temperatura de ensayo.
  
- ✦ Estudio de la estabilidad química o durabilidad de pastas de sistemas alcalinos de AAS y AAFA frente a una disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Estudio a edades tempranas estableciendo la influencia de las variables del proceso en la descalcificación y lixiviación de las pastas.



## **CAPÍTULO 3**

### **CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES**



## Capítulo 3: Caracterización de los materiales

|   |    |
|---|----|
| 3.1. PROCEDIMIENTO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES .....  | 75 |
| 3.1.1. Caracterización física de los materiales .....   | 75 |
| 3.1.1.1. Determinación de la superficie específica mediante el método Blaine .....  | 75 |
| 3.1.1.2. Determinación de la distribución granulométrica .....  | 76 |
| 3.1.2. Caracterización química de los materiales .....  | 76 |
| 3.1.2.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....   | 76 |
| 3.1.2.2. Pérdida por calcinación .....  | 77 |
| 3.1.2.3. Determinación del contenido en fase vítrea de las escorias vítreas .....   | 77 |
| 3.1.2.4. Determinación del contenido en fase vítrea, SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reactivo en las cenizas volantes ..... | 77 |
| 3.1.3. Caracterización mineralógica y microestructural .....  | 78 |
| 3.1.3.1. Difracción de rayos X (DRX) .....  | 78 |
| 3.1.3.2. Espectroscopía de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....  | 78 |
| 3.1.3.3. Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN-MAS) .....   | 79 |
| 3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....   | 80 |
| 3.2.1. Caracterización física de los materiales .....   | 80 |
| 3.2.1.1. Determinación de la superficie específica mediante el método Blaine .....  | 80 |
| 3.2.1.2. Determinación de la distribución granulométrica .....  | 80 |
| 3.2.2. Caracterización química .....  | 83 |
| 3.2.3. Caracterización mineralógica .....   | 85 |
| 3.2.3.1. Difracción de rayos X (DRX) .....  | 85 |
| 3.2.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....   | 87 |
| 3.2.3.3. Análisis microestructural: Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN MAS) .....                                  | 89 |
| 3.3. CONCLUSIONES .....   | 92 |



En este capítulo se presenta la caracterización de los materiales empleados en la presente Tesis Doctoral:

- ✦ Un cemento Portland CEM I 52.5R (OPC) que se empleará como material de referencia.
- ✦ Dos escorias vítreas de horno alto de distinto origen y composición química, una de origen español (BFS-E) y otra de origen colombiano (BFS-C).
- ✦ Dos cenizas volantes, una de origen español (FA-E) y otra de origen colombiano (FA-C).

La caracterización de estos materiales es fundamental para el estudio posterior de sus propiedades durables y reológicas.

#### **3.1. PROCEDIMIENTO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES**

Los cinco materiales empleados fueron caracterizados física, química, mineralógica y microestructuralmente.

##### **3.1.1. Caracterización física de los materiales**

###### **3.1.1.1. Determinación de la superficie específica mediante el método Blaine**

La determinación de la superficie específica del cemento, las dos escorias y las dos cenizas empleadas en esta investigación se determinó a través del permeabilímetro Blaine (ver Figura 3.1.) de acuerdo a la norma UNE 80-106-86.



Figura 3.1. Permeabilímetro Blaine

#### 3.1.1.2. Determinación de la distribución granulométrica

Para analizar el tamaño de partícula de los materiales se empleó un analizador granulométrico de la marca Sympatec Helos 12LA (Figura 3.2.) que consta de una lámpara de He/En (5mW), un banco óptico con cuatro distancias focales, dos sistemas de alimentación, seco y húmedo, y un rango de medida de entre 0.1  $\mu\text{m}$  y 1750  $\mu\text{m}$ . El detector es multicelular con 31 canales de medición unido a un sistema para el procesado de datos. Los análisis granulométricos se llevaron a cabo mediante un sistema de alimentación en húmedo, utilizando como líquido dispersante agua para el caso de las escorias de horno alto y alcohol isopropílico para el cemento y las cenizas volantes. Este sistema de alimentación facilita la dispersión de las muestras, puesto que permite la aplicación de ultrasonidos al análisis, que eliminan las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals existentes entre las partículas. Los ultrasonidos no se emplearon en el caso de las cenizas volantes para no romper las cenosferas.



Figura 3.2. Analizador granulométrico Sympatec Helos 12LA

#### 3.1.2. Caracterización química de los materiales

##### 3.1.2.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El equipo de FRX utilizado fue un espectrómetro PHILIPS PW-1404 con un tubo de Rayos X de Sc-Mo, un detector de centelleo PR-10 y analizadores de cristal de Ge, LIF220, LIF200, PE y TLAP, mediante el programa Super-Q Manager. Las medidas se realizaron en pastillas, que se prepararon de la siguiente manera: se mezclaron aproximadamente 2 gramos de muestra con 0,2 gramos (un 10%) de Cera C de Hoechst ( $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_2$ ), posteriormente, se colocaron en una cápsula de Al en la que se ha colocado una base de ácido bórico para que haga de soporte, y se prensaron durante 9 segundos a 25 toneladas.

#### 3.1.2.2. Pérdida por calcinación

La pérdida por calcinación de las muestras se determinó por duplicado por calentamiento de 1 gramo de cada muestra en crisol de platino a temperatura de 1000°C durante 1 hora, de acuerdo a la norma UNE EN 196-2:2006. Las muestras se introdujeron en el horno a temperatura ambiente para evitar proyecciones.

#### 3.1.2.3. Determinación del contenido en fase vítrea de las escorias vítreas

El contenido en fase vítrea se analizó mediante microscopía óptica de luz transmitida polarizada de acuerdo al método Hooton y Emery (Hooton y Emery 1983) denominado Método McMaster modificado.

La muestra (con un tamaño de partícula entre 45 y 63  $\mu\text{m}$ ) se espolvorea sobre un portaobjetos, se añade una gota de etilenglicol y se coloca el cubreobjetos. Cuando la muestra se observa al microscopio de luz transmitida con cruce de nicoles y en presencia de un filtro de yeso, el fondo y las partículas vítreas aparecen en rosa mientras que las partículas cristalinas tienen un color azul o amarillo. Para determinar el contenido en fase cristalina se hacen recuentos de al menos tres imágenes con 50 partículas anotando el número de ellas que son cristalinas, luego se calcula la media y el tanto por ciento final.

#### 3.1.2.4. Determinación del contenido en fase vítrea, $\text{SiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo en las cenizas volantes

El contenido en sílice reactiva se ha obtenido de acuerdo a la norma UNE 80-225-93. Para obtener el contenido fase vítrea y en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactiva, se ha sometido a 1 gramo de muestra a la acción de 100 mL de HF 1% mediante agitación durante 6 horas, de forma que la fase vítrea queda disuelta y la fase cristalina (cuarzo, mullita, etc.) se mantiene prácticamente intacta (Arjuan et al. 1997). Transcurrido ese tiempo de ataque, la muestra se filtra y se lava con agua hasta pH neutro, el papel de filtro se calcina a 1000 °C durante una hora obteniendo el porcentaje de fase vítrea. Los líquidos de filtrado se analizan mediante ICP, obteniéndose así la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivo.

#### 3.1.3. Caracterización mineralógica y microestructural

##### 3.1.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó un difractómetro D8 Advance de BRUKER AXL con un detector ultrarrápido de Rayos X “Lynxeye”, ánodo de cobre de 2.2 kW sin monocromador. Con un barrido de 5 a 60° ( $2\theta$ ), durante 24 minutos. El generador de tensión (tubo de rayos X) trabajó a 40 KV y 30 mA y la muestra no se giró durante la medida (Figura 3.3.).



Figura3.3. Difractómetro D8 Advance de BRUKER AXL

##### 3.1.3.2. Espectroscopía de Absorción Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El equipo utilizado fue un Nicolet 6700 de ThermoScientific (ver Figura 3.4.).Las determinaciones de las bandas de absorción se llevaron a cabo en comprimido de KBr (1 mg de muestra con 300 mg de KBr). Los espectros se obtuvieron a partir de 64 barridos en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . La precisión en longitud de onda es mejor de 0.01  $\text{cm}^{-1}$  para cada punto de dato.



Figura.3.4. FTIR Nicolet 6700 de ThermoScientific



#### 3.1.3.3. Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN-MAS)

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS se utilizaron para caracterizar el cemento, las escorias y las cenizas volantes anhidros y sus productos de hidratación, y se realizaron en un Bruker MSL 400. Las señales químicas se obtuvieron en ppm. Las condiciones de registro para ambos núcleos se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de registro para  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS

| Núcleo   | $^{29}\text{Si}$ | $^{27}\text{Al}$       |
|--|------------------|------------------------|
| <b>Frecuencia de resonancia (Hz)</b>             | 79,49            | 104,2                  |
| <b>Número de adquisiciones</b>                   | 800              | 200                    |
| <b>Tiempo de relajación de la señal (s)</b>      | 5                | 5                      |
| <b>Velocidad de rotación de la muestra (kHz)</b> | 4                | 12                     |
| <b>Referencia</b>                                | Trimetil-silano  | Tricloruro de aluminio |

Tras el registro de los espectros, se llevó a cabo la deconvolución de las curvas mediante el programa informático “dmfit” que permite ajustar la curva teórica a la curva experimental (Massiot et al. 2002).

### 3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.2.1. Caracterización física de los materiales

##### 3.2.1.1. Determinación de la superficie específica mediante el método Blaine

Se determinó la superficie específica tanto del cemento Pórtland como de las dos escorias y las dos cenizas mediante el método de permeabilidad al aire (método Blaine), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Superficie específica de los materiales

| Material | Blaine (m <sup>2</sup> /Kg) |
|----------|-----------------------------|
| OPC      | 470                         |
| BFS-E    | 325                         |
| BFS-C    | 347                         |
| FA-E     | 202                         |
| FA-C     | 306                         |

##### 3.2.1.2. Determinación de la distribución granulométrica

En la Figura 3.5. A se muestra la densidad de distribución del tamaño de partícula y en la Figura 3.5. B la distribución volumétrica acumulada del tamaño de partícula del cemento Pórtland (OPC).

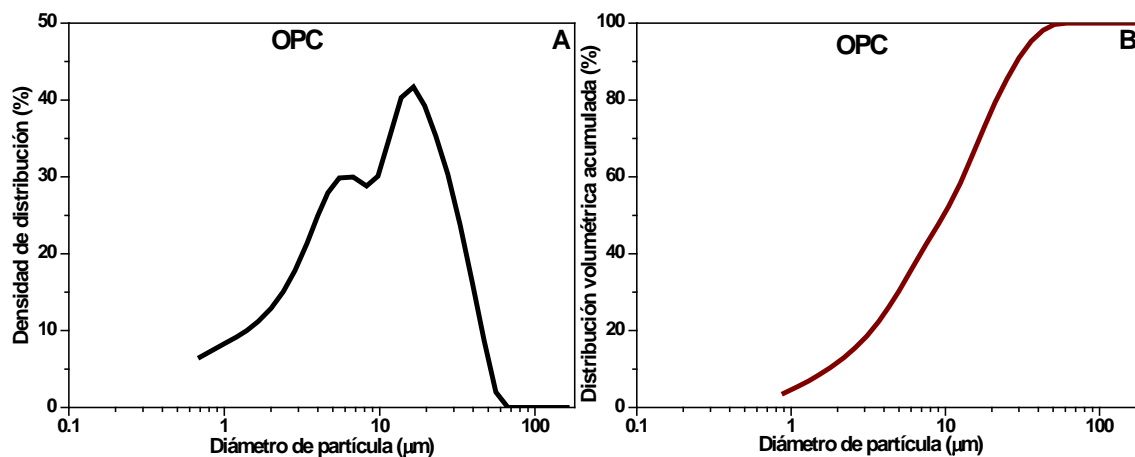


Figura 3.5. A) Densidad de la distribución del tamaño de partícula y B) Distribución volumétrica acumulada del tamaño de partícula del OPC

### 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La densidad de la distribución granulométrica del OPC presenta dos modas, sobre 5 y 16  $\mu\text{m}$ , siendo más intensa la segunda de ellas. En cuanto a la distribución volumétrica acumulada del tamaño de partícula, el 10% de la muestra presenta un tamaño de partícula inferior a 1.74 $\mu\text{m}$ , el 50% inferior a 9.76 $\mu\text{m}$  y el 90% inferior a 29.12 $\mu\text{m}$ .

La densidad de la distribución del tamaño de partícula y la distribución volumétrica acumulada del tamaño de partícula de las dos escorias de horno alto se muestra en la Figura 3.6.

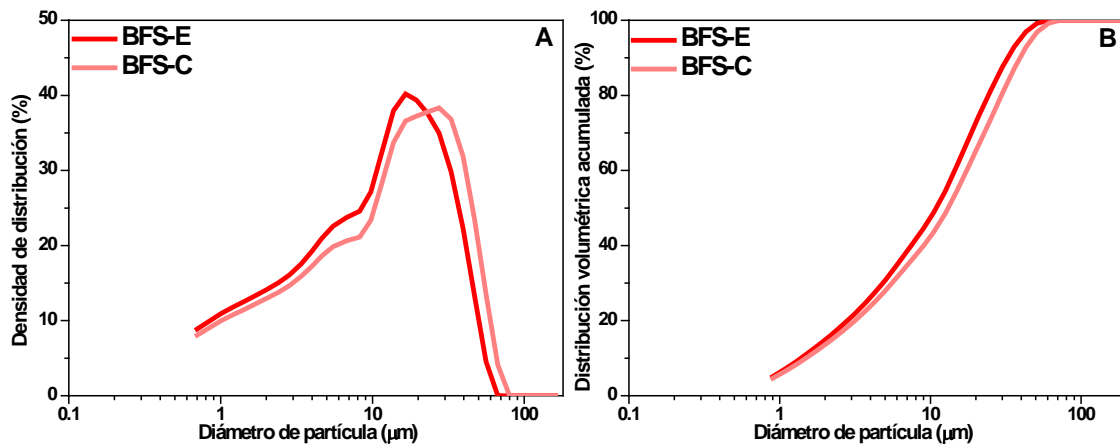


Figura 3.6. A) Densidad de la distribución de tamaño de partícula y B) Distribución volumétrica acumulada de las dos escorias vítreas

La densidad de la distribución granulométrica de las dos escorias de horno alto presenta dos modas similares, con máximos en torno a 5 – 7  $\mu\text{m}$  y 17 – 28  $\mu\text{m}$ , siendo la segunda mucho más intensa que la primera. En general, el tamaño de partícula de la escoria BFS-C es ligeramente superior al encontrado en la BFS-E.

En la Tabla 3.3. se muestra la distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula de las dos escorias vítreas de horno alto empleadas en la presente Tesis Doctoral.

Tabla 3.3. Distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula de las escorias vítreas

| Material | 10% partículas tamaño inferior ( $\mu\text{m}$ ) | 50% partículas tamaño inferior ( $\mu\text{m}$ ) | 90% partículas tamaño inferior ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------|--|--|--|
| BFS-E    | 1.39   | 10.95  | 32.73  |
| BFS-C    | 1.50   | 13.14  | 39.48  |

### 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

El tamaño de partícula de las dos escorias vítreas es muy similar, siendo ligeramente superior el de la escoria BFS-C.

En la Figura 3.7. se muestran los resultados referentes a la densidad de la distribución del tamaño de partícula de las cenizas volantes así como su distribución volumétrica acumulada del tamaño de partícula.

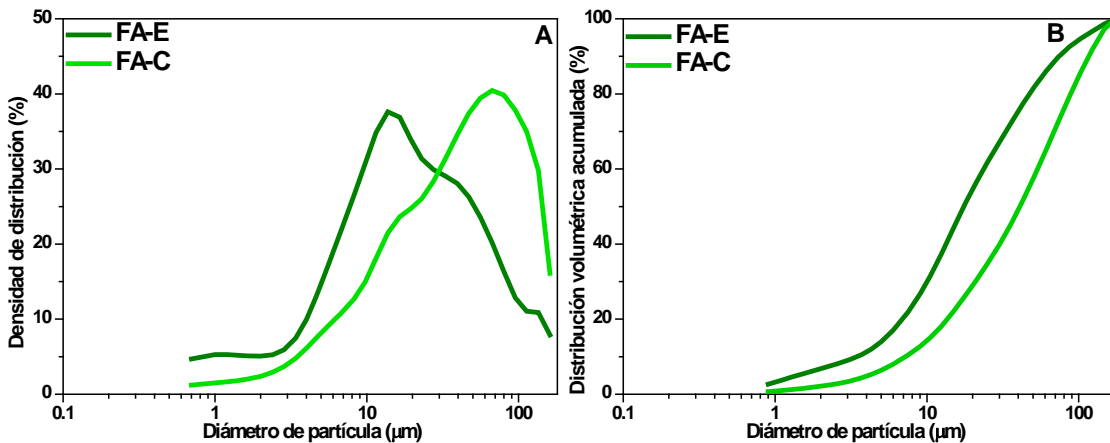


Figura 3.7. A) Densidad de distribución de tamaño de partícula, B) Distribución volumétrica acumulada de las cenizas volantes

Tal y como se puede observar en la Figura 3.15.A), la densidad de distribución granulométrica de las cenizas volantes es muy diferente, ambas densidades presentan dos modas, pero en el caso de la ceniza FA-E se encuentran centradas aproximadamente en 14 y 40  $\mu\text{m}$  mientras que en la ceniza FA-C se encuentran en 17 y 67  $\mu\text{m}$ .

La distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula de las dos cenizas volantes se presenta en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula de las cenizas volantes

| Material | 10% partículas tamaño inferior ( $\mu\text{m}$ ) | 50% partículas tamaño inferior ( $\mu\text{m}$ ) | 90% partículas tamaño inferior ( $\mu\text{m}$ ) |
|----------|--|--|--|
| FA-E     | 3.46   | 17.54  | 74.42  |
| FA-C     | 7.23   | 41.05  | 116.86   |

Los resultados obtenidos confirman el mayor tamaño de partícula de la ceniza FA-C.

#### 3.2.2. Caracterización química

En la Tabla 3.5. se presenta la composición química, obtenida a través de FRX, de los 5 materiales empleados. La pérdida por calcinación se obtuvo de acuerdo a la norma UNE EN 196-2:2006.

Tabla 3.5. Composición química de los cinco materiales utilizados

|              | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | P.F. |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|------|
| <b>OPC</b>   | 18.0             | 4.2                            | 2.2                            | 64.0 | 3.2 | 4.5             | 0.5               | 1.0              | 0.2              | 0.1                           | <0.1 | 1.8  |
| <b>BFS-E</b> | 32.5             | 12.0                           | 0.3                            | 43.2 | 7.6 | 1.8             | 0.2               | 0.3              | 0.6              | --                            | 0.4  | 1.0  |
| <b>BFS-C</b> | 34.0             | 16.5                           | 1.0                            | 41.4 | 1.7 | 1.2             | 0.6               | 0.3              | 0.3              | 0.1                           | 0.2  | 2.2  |
| <b>FA-E</b>  | 54.4             | 27.5                           | 6.4                            | 2.7  | 1.5 | --              | 0.5               | 3.1              | 1.3              | 0.3                           | <0.1 | 2.1  |
| <b>FA-C</b>  | 53.7             | 21.5                           | 4.5                            | 0.8  | 0.6 | 0.6             | --                | 1.4              | 1.0              | --                            | --   | 14.7 |

P.F.: Pérdida por calcinación

A partir de estos datos de composición química se calcularon los índices de basicidad (Ib) de las escorias (ver Tabla 3.6.), mediante la Ecuación:  $Ib = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ . Las escorias de naturaleza básica son aquellas con  $Ib > 1$  y las escorias de naturaleza ácida tienen  $Ib < 1$ . Las escorias de naturaleza básica tienen mayor potencial hidráulico (Puertas 1993 y 1995).

Tabla 3.6. Índices de basicidad de las escorias vítreas de horno alto

| Material     | Ib   |
|--------------|------|
| <b>BFS-E</b> | 1.14 |
| <b>BFS-C</b> | 0.85 |

La escoria BFS-E es una escoria básica mientras que la BFS-C es una escoria ácida.

Adicionalmente, en las escorias vítreas de horno alto se ha determinado el contenido en fase vítrea que se analizó mediante microscopía óptica de luz transmitida polarizada de acuerdo al método Hooton y Emery (Hooton y Emery 1983) denominado Método McMaster modificado.

El contenido en fase vítrea de las dos escorias de horno alto, determinado mediante este método es del 99% para la escoria BFS-E y del 89% para la escoria BFS-C.

### 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En el caso de las cenizas volantes, se han calculado los contenidos en fase vítrea y  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivos (ver Tabla 3.7.).

Tabla 3.7. Fase vítrea y  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivo en las cenizas volantes

| Material | Fase vítrea | $\text{SiO}_2$ reactivo | $\text{Al}_2\text{O}_3$ reactivo | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|----------|-------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| FA-E     | 61.1%       | 45.05%                  | 18.04%                           | 2.5                                  |
| FA-C     | 50.3%       | 44.77%                  | 13.17%                           | 3.4                                  |

De acuerdo a la literatura, (Kovalchuk et al. 2008, García-Lodeiro et al. 2014), la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  óptima para que las cenizas volantes desarrollen unas buenas resistencias mecánicas ha de estar comprendida entre 2 y 4, ambas cenizas cumplen este requisito. Por otra parte, Fernández-Jiménez et al. (2006b) indican que el porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivo mínimo debe estar alrededor del 20%, en este caso, la ceniza volante FA-C no cumple el requisito, indicando a priori que desarrollará menores resistencias mecánicas.

### 3.2.3. Caracterización mineralógica

#### 3.2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.8. se presenta el difractograma del cemento Portland. Se observa que está formado por una mezcla de fases cristalinas, alita ( $C_3S$ ,  $2\theta = 32.07^\circ$ ,  $34.29^\circ$  y  $41.14^\circ$ ) como fase mayoritaria y belita ( $C_2S$   $2\theta = 32.07^\circ$ ,  $32.62^\circ$  y  $32.99^\circ$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ,  $2\theta = 33.15^\circ$ ,  $47.63^\circ$  y  $59.25^\circ$ ), fase ferrítica ( $C_4AF$ ,  $2\theta = 12.20^\circ$ ,  $33.88^\circ$  y  $50.25^\circ$ ), óxido de magnesio ( $MgO$   $2\theta = 36.94^\circ$ ,  $42.92^\circ$  y  $62.30^\circ$ ), anhidrita ( $CaSO_4$   $2\theta = 22.91^\circ$ ,  $25.44^\circ$  y  $31.37^\circ$ ) y yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$   $2\theta = 11.59^\circ$ ,  $20.72^\circ$  y  $29.11^\circ$ ).

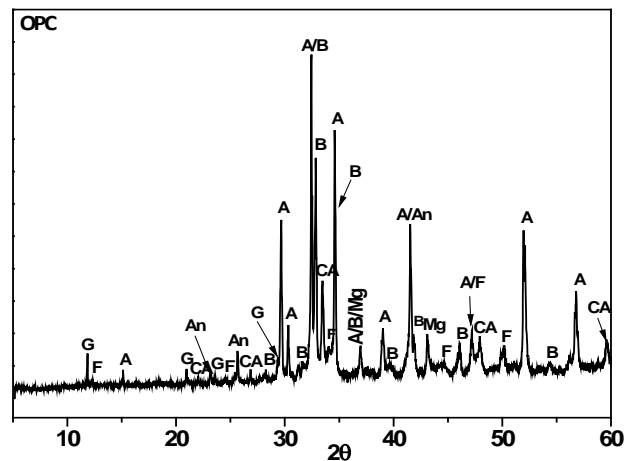


Figura 3.8. Difractograma de rayos X del OPC;

(Leyenda: A=alita, B=belita, CA= $C_3A$ , F= $C_4AF$ , Mg= $MgO$ , An=anhidrita, G=yeso)

Los difractogramas de las dos escorias vítreas de horno alto se muestran en la Figura 3.9. En ellos se observa un halo amorfo con un máximo alrededor de  $2\theta = 30^\circ$ - $32^\circ$ , este halo coincide con la región en la que aparecen las líneas de difracción características de la akermanita ( $Ca_2Mg(Si_2O_7)$  ( $2\theta = 31.14^\circ$ ,  $28.87^\circ$  y  $51.78^\circ$ ) y la gehlenita ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) ( $2\theta = 31.42^\circ$ ,  $29.13^\circ$ ,  $52.09^\circ$ ) que constituyen la escoria (Palacios 2006a). En el caso de la escoria BFS-C se observan a su vez líneas de difracción características de compuestos cristalinos, cuarzo ( $SiO_2$   $2\theta = 21.79^\circ$ ,  $27.69^\circ$  y  $40.86^\circ$ ), calcita ( $CaCO_3$   $2\theta = 29.36^\circ$ ,  $47.37^\circ$  y  $48.46^\circ$ ), akermanita y gehlenita.

### 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

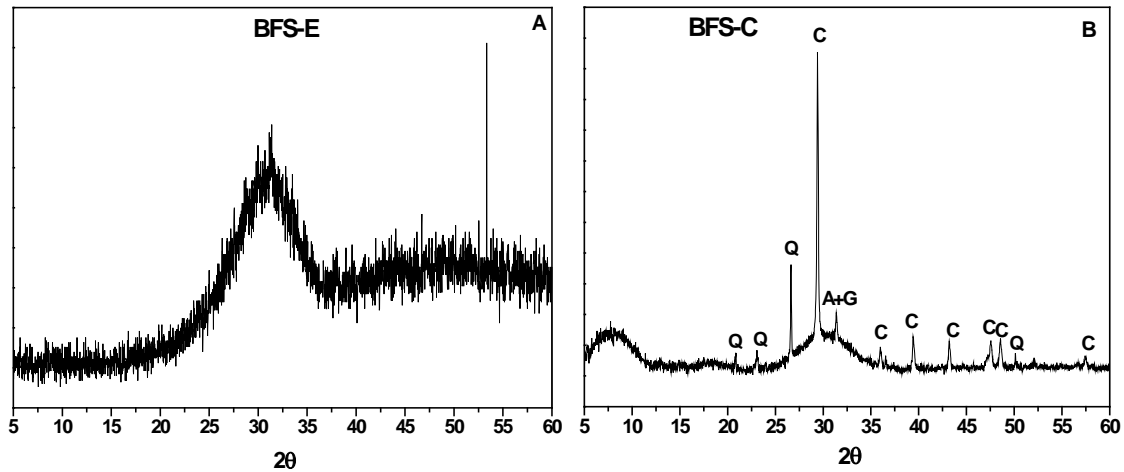


Figura 3.9. Difractogramas de rayos X de las escorias vítreas de horno alto A) BFS-E y B) BFS-C; (Leyenda: Q= cuarzo, C= calcita, A= akermanita y G= gehlenita)

En la Figura 3.10. se presentan los difractogramas de rayos X de las cenizas volantes empleadas en la presente Tesis Doctoral.

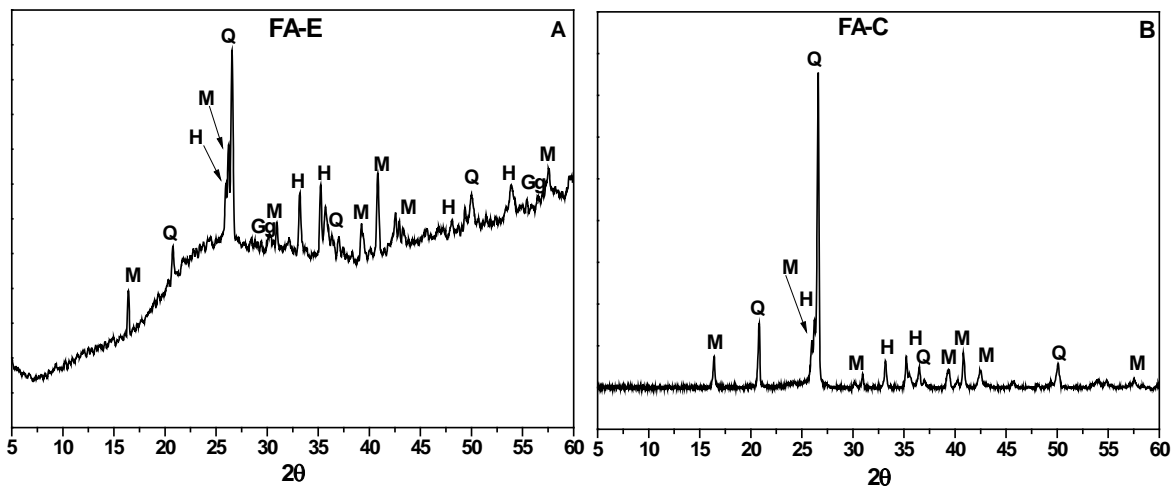


Figura 3.10. Difractogramas de rayos X de las cenizas volantes A) FA-E y B) FA-C; (Leyenda: M= mullita, Q= cuarzo, H=hematita, Gg= magnetita)

Ambas cenizas volantes presentan en su composición compuestos cristalinos mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $2\theta = 16.43^\circ, 25.97^\circ$  y  $26.27^\circ$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\theta = 33.15^\circ, 35.61^\circ$  y  $54.09^\circ$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $2\theta = 30.09^\circ, 35.42^\circ$  y  $62.52^\circ$ ). La ceniza volante de origen español (FA-E) (ver Figura 3.10.A) está constituida por una gran fase vítrea ya que muestra un halo amorfo centrado en valores de  $2\theta = 30^\circ$ - $35^\circ$  así como una deriva asociada a la presencia de compuestos de hierro (hematita y magnetita). Destaca el pequeño halo amorfo de la ceniza FA-C; confirmando el menor contenido en fase vítrea de esta ceniza.



3.2.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro correspondiente al cemento Pórtland (OPC) (Figura 3.11) (región entre 1800 y 400  $\text{cm}^{-1}$ ) presenta una banda principal, intensa y aguda, centrada en  $923 \text{ cm}^{-1}$  con un hombro alrededor de  $890 \text{ cm}^{-1}$  que se corresponde con las vibraciones de tensión asimétrica  $\nu_3$  (O-Si) de las fases alita y belita, estas fases presentan también vibraciones de deformación  $\nu_4$  (O-Si-O) centradas en  $521 \text{ cm}^{-1}$ . La presencia de las fases  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  se confirma a través de las bandas en  $745 \text{ cm}^{-1}$  y  $464 \text{ cm}^{-1}$  que se corresponden con las vibraciones de octaedros de  $\text{AlO}_6$  o de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  que componen dichas fases (Taylor1990 y Vázquez Moreno 1975).

La presencia de yeso se confirma a través de las bandas centradas en  $1150 \text{ cm}^{-1}$  y  $1116 \text{ cm}^{-1}$  que se asocian a las vibraciones de tensión asimétrica  $\nu_3$  (S-O) de los grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  así como a través del conjunto de bandas entre  $680\text{-}595 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a vibraciones de deformación.

La banda centrada en  $1430 \text{ cm}^{-1}$  se corresponde con las vibraciones de tensión asimétrica  $\nu_3$ (C-O) de los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  de las calizas, debido a la meteorización de las muestras (carbonatación superficial por medio del  $\text{CO}_2$  ambiental).

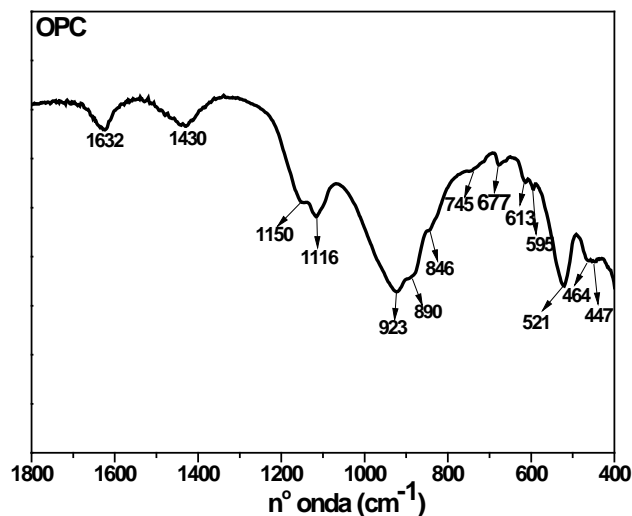


Figura 3.11. Espectro de FTIR del OPC

En la Figura 3.12. se presentan los espectros de FTIR correspondientes a las dos escorias vítreas de horno alto, A)BFS-E y B)BFS-C. En ambos espectros se observa una banda ancha, entre  $850$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica  $\nu_3$  Si-O de los tetraedros de silicato. La banda de vibración que aparece, en ambas escorias, alrededor de  $470 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de deformación de los mismos tetraedros de silicato ( $\nu_4$  O-Si-O) mientras que la banda ancha que aparece entre  $600$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$ , centrada sobre  $698 \text{ cm}^{-1}$  se corresponde con la vibración de tensión asimétrica de los enlaces Al-O de los grupos  $\text{AlO}_4$  de la escoria.

### 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La presencia de carbonatos en estas escorias se corrobora debido a la banda centrada en  $1430\text{ cm}^{-1}$ , presente en ambas muestras, que se corresponde con las vibraciones de tensión asimétrica  $\nu_3$  (C-O) de los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ . En la escoria BFS-C (ver Figura 3.12. B)), la intensidad de esta banda es mucho mayor que en el caso de la BFS-E, detectándose a su vez bandas centradas en  $875\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$  C-O) y en  $712\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$  O-C-O) debido a la mayor presencia de carbonatos en esta escoria (Nakamoto 1963). Al no detectarse estos carbonatos por DRX se está demostrando que o bien están en baja proporción en la muestra o bien tienen una baja ordenación estructural.

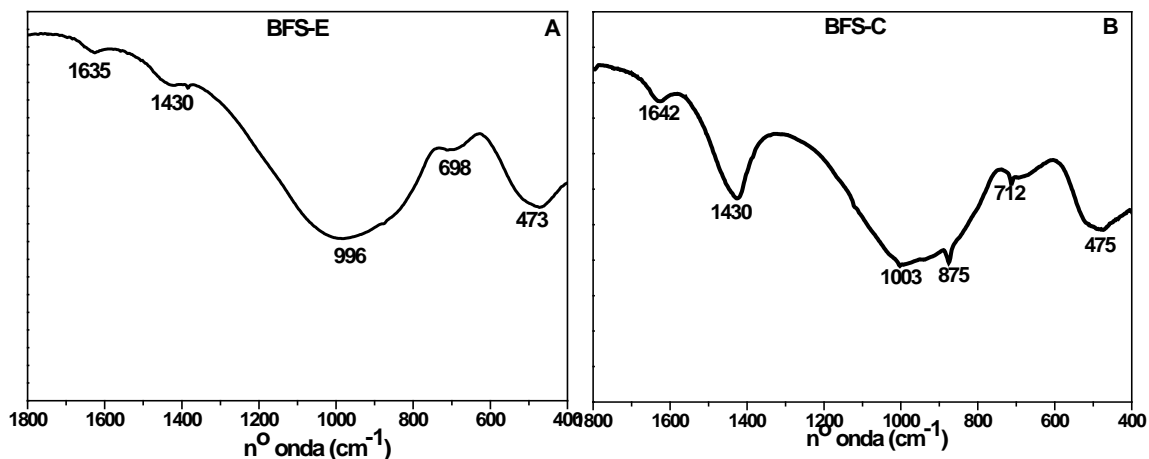


Figura 3.12. Espectro de FTIR de las escorias vítreas de horno alto, A) BFS-E y B) BFS-C

Los espectros de FTIR de las cenizas volantes empleadas en la presente Tesis Doctoral se muestran en la Figura 3.13.

En ambos espectros se detecta la presencia de una banda principal (ancha en el FA-E y más aguda en el FA-C) centrada en  $1053\text{ cm}^{-1}$  (FA-E) y  $1095\text{ cm}^{-1}$  (FA-C) característica de las vibraciones de tensión asimétrica T-O (T: Si o Al), estos mismos grupos presentan bandas de vibración de deformación interna de los tetraedros en la zona de  $450\text{--}465\text{ cm}^{-1}$ .

La presencia del cuarzo detectado a través de DRX se corrobora también a través de las bandas en  $798\text{ cm}^{-1}$ ,  $780\text{--}788\text{ cm}^{-1}$  y  $695\text{ cm}^{-1}$ , dichas bandas son más intensas y están mucho más definidas en el espectro de la ceniza volante FA-C (ver Figura 3.13.B)), probablemente debido a que en esta ceniza haya más cantidad de dicho compuesto cristalino. Así mismo, en ambas cenizas se observa la presencia de una banda alrededor de  $560\text{ cm}^{-1}$  característica de la mullita presente también en la fase cristalina de las cenizas (Gadsden 1975).

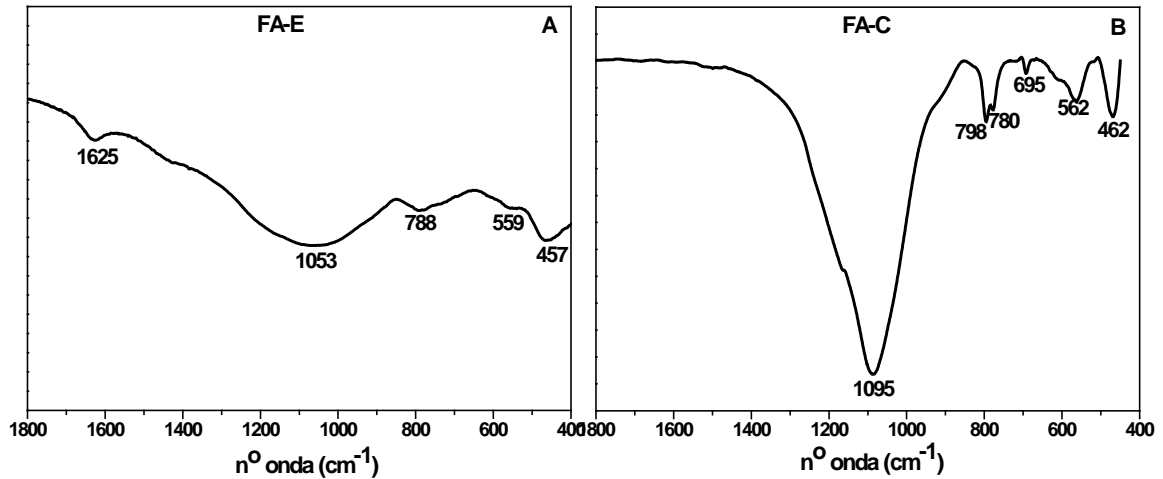


Figura 3.13. Espectro de FTIR de las cenizas volantes, A)FA-E y B)FA-C

### 3.2.3.3. Análisis microestructural: Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN MAS)

En la Figura 3.14. se muestran la deconvolución de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  de RMN MAS del OPC. El espectro de  $^{29}\text{Si}$  (ver Figura 3.14. A)) presenta cinco señales entre -69 ppm y -75 ppm que son atribuidos a las unidades  $\text{Q}^0$  de los tetraedros de las fases silicato del clínker de cemento Pórtland (Kirkpatrick 1994). Por otro lado, en el espectro de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS se observan dos bandas a 80 ppm y 62 ppm asignadas al aluminio tetraédricamente coordinado (Al (Td)) de las fases  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  y al aluminio contenido en la alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ). El otro pico pequeño que se detecta a 6 ppm se asigna al aluminio octaédricamente coordinado (Al (Oh)) de la fase  $\text{C}_4\text{AF}$ .

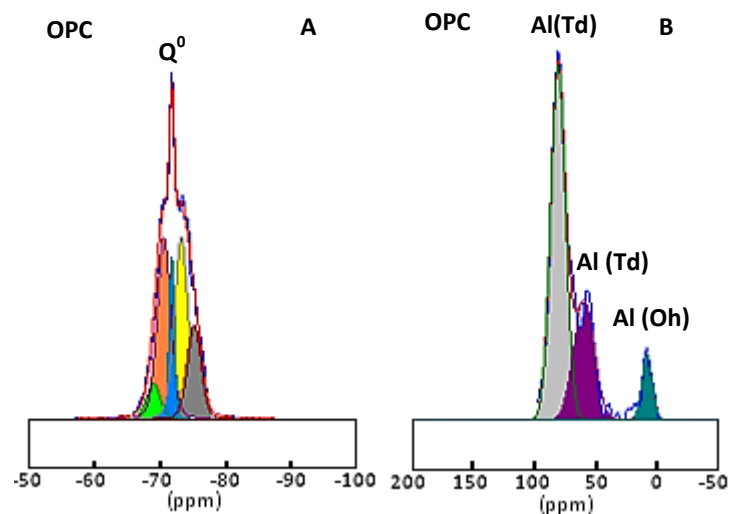


Figura 3.14. Espectros deconvolucionados de A)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS y B)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS del OPC

### 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En la Figura 3.15. se muestran los espectros deconvolucionados de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de las dos escorias vítreas de horno alto empleadas. En los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS (ver Figura 3.15.A y C) se puede observar una señal ancha con ambos máximos alrededor de -75.0 ppm que puede deberse a la presencia de akermanita ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ),  $Q_1 = -73.3$  ppm y gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$ ),  $Q_1 = 72.5$  ppm (Palacios2006a), fases cristalinas presentes en las escorias vítreas.

En los espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS (ver Figura 3.15. B y D) se observan tres señales a 62.0 ppm, 33.0 ppm y 10.5 ppm asociadas a la presencia de Al en coordinación tetraédrica (Td)(procedente de los átomos de aluminio en la fase vítrea (Bernal et al. 2014c)), pentaédrica(P) y octaédrica (Oh), respectivamente.

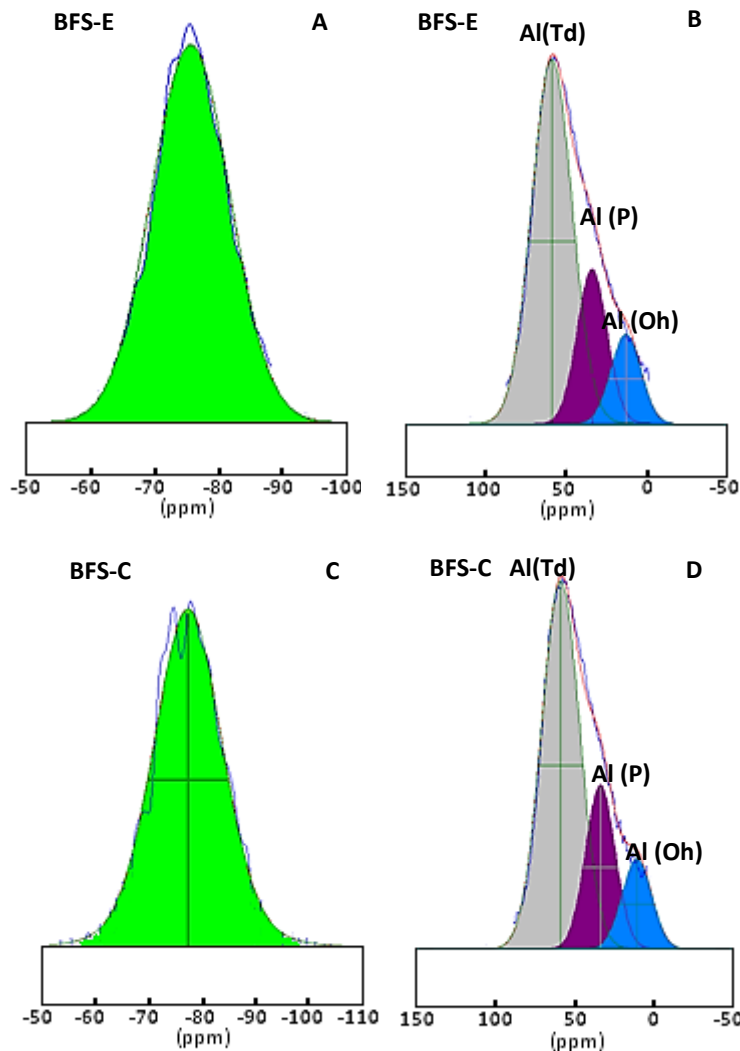


Figura 3.15. Espectros deconvolucionados de A)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de BFS-E, B)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de BFS-E, C)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de BFS-C y D)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de BFS-C

### 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de ambas cenizas (Figura 3.16. A) y C)) son anchos y su perfil está poco definido, como consecuencia de la heterogeneidad de átomos de Si en el material. Ambos espectros muestran siete componentes, la señal centrada en -87.5 ppm (señal rosa) se corresponde con la mullita presente en las cenizas volantes, las señales detectadas en -83 ppm, -91.8 ppm, -96.9 ppm y -103.0 ppm (señales grises) se corresponden con el material vítreo de partida y las señales a menores desplazamientos, -109.0 ppm y -114.0 ppm, ( $\text{Q}^4(\text{OAl})$ ) con diferentes fases cristalinas de la sílice (Fernández-Jiménez y Palomo 2003a y Palomo et al. 2004b).

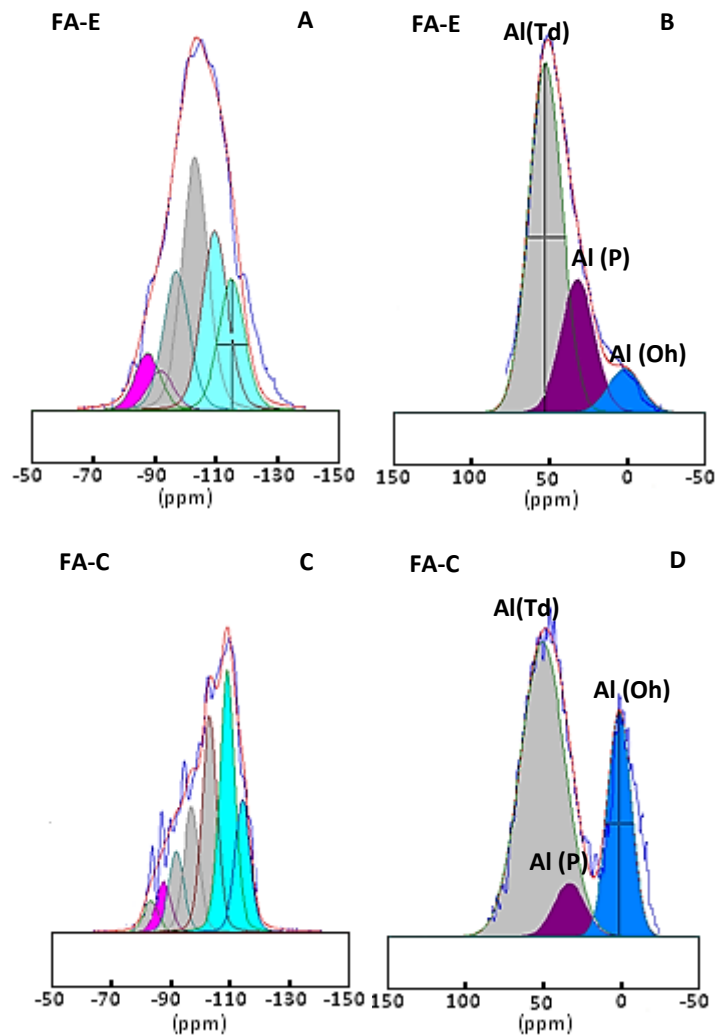


Figura 3.16. Espectros deconvolucionados de A)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de FA-E, B)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de FA, C)  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de FA-C y D)  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de FA-C

Las señales asociadas a las fases cristalinas ( $Q^4(OAl)$ ) de la ceniza volante FA-C (señales azules en Figura 3.16 A) y C)) son más intensas que las de la ceniza FA-E, esto corrobora lo observado a través de FTIR, donde las bandas de vibración asociadas al cuarzo en la ceniza FA-C eran también más intensas y estaban mejor definidas que en el caso de la ceniza volante FA-E. La presencia de mayor cantidad de compuestos cristalinos en la ceniza FA-C se detecta también a través del análisis de los espectros de  $^{27}Al$  RMN MAS (ver Figura 3.16.B) y D)), la banda asociada al aluminio octaédrico (centrada en 1 ppm) presenta mayor intensidad y se encuentra mejor definida que la misma en la ceniza volante FA-E.

### 3.3. CONCLUSIONES

Las escorias vítreas de horno alto BFS-C presentan mayores contenidos en  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y menores de CaO y MgO que las BFS-E, siendo éstas últimas escorias básicas y con mayor contenido en fase vítrea que las primeras. A través de DRX y FTIR se confirma la presencia de fases cristalinas en las escorias BFS-C (cuarzo, calcita, alita y yeso). En cuanto a la distribución granulométrica, el tamaño de partícula de las BFS-C es ligeramente superior que el de las escorias BFS-E, por otra parte, la superficie específica Blaine de la escoria BFS-C es también superior que en la BFS-E.

Los componentes mayoritarios de ambas cenizas volantes son  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , la ceniza FA-E presenta mayor contenido en CaO que la FA-C, composicionalmente, la diferencia fundamental entre ambas cenizas es la pérdida por calcinación (FA-C  $\approx$  15% frente a FA-E  $\approx$  2%). Por otra parte, los contenidos de  $SiO_2$  reactivo son similares en ambas cenizas pero el contenido en fase vítrea y en  $Al_2O_3$  reactivo es superior en el caso de la FA-E. La caracterización mineralógica de ambas cenizas muestra que, aunque las dos cenizas presentan los mismos compuestos cristalinos, éstos están presentes en mayor proporción en la ceniza FA-C que en la FA-E. Tanto la superficie específica Blaine como el tamaño de partícula son mayores en la ceniza FA-C que en la FA-E.

## **CAPÍTULO 4**

### **REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA**





## Capítulo 4: Reología de pastas de AAS y AAFA

|  |     |
|--|-----|
| 4.1. REOLOGÍA DE PASTAS DE ESCORIAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE .....  | 95  |
| 4.1.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo .....  | 95  |
| 4.1.1.1. Materiales.....   | 95  |
| 4.1.1.2. Metodología de ensayo.....  | 96  |
| 4.1.1.2.1. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante.....  | 97  |
| 4.1.1.2.2. Determinación de los parámetros reológicos.....   | 97  |
| 4.1.1.2.3. Ensayo de <i>Minislump</i> .....  | 98  |
| 4.1.2. Resultados y Discusión .....  | 99  |
| 4.1.2.1. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante.....  | 100 |
| 4.1.2.1.1. Efecto de la naturaleza del activador .....   | 100 |
| 4.1.2.1.2. Efecto de la concentración del activador .....  | 101 |
| 4.1.2.1.3. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .. | 102 |
| 4.1.2.2. Determinación de los parámetros reológicos .....  | 104 |
| 4.1.2.2.1. Efecto de la naturaleza del activador .....   | 104 |
| 4.1.2.2.2. Efecto de la concentración del activador .....  | 106 |
| 4.1.2.2.2. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .. | 107 |
| 4.1.2.3. Ensayo de <i>Minislump</i> .....  | 109 |
| 4.1.2.3.1. Efecto de la naturaleza y concentración del activador .....   | 109 |
| 4.1.2.3.1. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .. | 110 |
| 4.2. REOLOGÍA DE PASTAS DE CENIZAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE.....  | 113 |
| 4.2.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo .....  | 113 |
| 4.2.1.1. Materiales.....   | 113 |
| 4.2.1.2. Metodología de ensayo.....  | 114 |
| 4.2.1.2.1. Dependencia del esfuerzo de cizalla con la velocidad .....  | 115 |
| 4.2.1.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante ( $100 \text{ s}^{-1}$ ).....               | 115 |
| 4.2.1.2.3. Determinación de los parámetros reológicos.....   | 115 |
| 4.2.1.2.4. Ensayo de <i>Minislump</i> .....  | 115 |
| 4.2.2. Resultados y Discusión .....  | 116 |
| 4.2.2.1. Dependencia del esfuerzo de cizalla con la velocidad .....  | 116 |
| 4.2.2.1.1. Influencia de la concentración del activador .....  | 116 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.2.2.1.2. Influencia de la incorporación de waterglass .....                              | 118 |
| 4.2.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 25 a 50 °C ..... | 121 |
| 4.2.2.2.1. Influencia de la concentración del activador .....                              | 121 |
| 4.2.2.2.2. Influencia de la incorporación de waterglass .....                              | 123 |
| 4.2.2.3. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 55 a 65 °C ..... | 125 |
| 4.2.2.3.1. Influencia de la concentración del activador .....                              | 125 |
| 4.2.2.3.2. Influencia de la incorporación de waterglass .....                              | 126 |
| 4.2.2.4. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 70 a 85 °C ..... | 129 |
| 4.2.2.4.1. Influencia de la concentración del activador .....                              | 129 |
| 4.2.2.4.2. Influencia de la incorporación de waterglass .....                              | 130 |
| 4.2.2.4.3. Estudio de las señales de las curvas de esfuerzo de cizalla frente a velocidad  | 131 |
| 4.2.2.5. Determinación de los parámetros reológicos.....                                   | 135 |
| 4.2.2.5.1. Influencia de la concentración del activador a cada temperatura .....           | 135 |
| 4.2.2.5.2. Influencia de la incorporación de waterglass a cada temperatura .....           | 139 |
| 4.2.2.6. Fluidez de pastas de AAFA. Ensayo de <i>Minislump</i> .....                       | 142 |

El presente capítulo comprende el estudio reológico de las pastas de escoria y ceniza volante activadas alcalinamente y se subdivide en dos apartados:

- ✧ 4.1. Reología de pastas de escorias activadas alcalinamente
- ✧ 4.2. Reología de pastas de cenizas volantes activadas alcalinamente

### **4.1. REOLOGÍA DE PASTAS DE ESCORIAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE**

En este apartado se ha estudiado la influencia de diferentes factores tales como la naturaleza y concentración del activador alcalino o el módulo de silicatos  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sobre el comportamiento reológico de las pastas de escorias activadas alcalinamente (*Alkali-Activated Slag*, AAS).

#### **4.1.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo**

##### **4.1.1.1. Materiales**

Los materiales empleados en este estudio fueron una escoria vítrea de horno alto (BFS-E) de origen español y un cemento Portland convencional CEM I 52.5R (OPC), que se emplea como material de referencia. La composición química y mineralógica de ambos materiales se ha presentado en el Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral.

Las disoluciones activadoras empleadas son las siguientes:

- ✧ NaOH (N)
- ✧ 50/50 (% molar) NaOH/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NC)
- ✧ Waterglass ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ) (Wg)
  - con módulos  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 0.5, 0.8, 1.2, 1.5 y 2.0

Las disoluciones empleadas en la activación de la escoria vítrea fueron preparadas con un silicato sódico comercial (waterglass, Wg) marca Merck con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.37$  y densidad = 1.36 g/mL; pastillas de NaOH (marca Panreac con un 98% pureza) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (marca Panreac, 99.5 % pureza).

#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En todos los casos también se valoró el efecto de la concentración de dichos activadores en la reología de las pastas, utilizándose concentraciones del 3, 4 y 5%  $\text{Na}_2\text{O}$  en función de la masa de escoria. En la Tabla 4.1. se presentan las características físicas y químicas de las disoluciones empleadas, así como la nomenclatura utilizada en las muestras ensayadas. La concentración de iones  $\text{OH}^-$  se determinó mediante valoración con HCl (Ruiz-Santaquiteria et al 2013). El método consiste en valorar 1 mL de la disolución activadora con 10 mL de HCl 1M, posteriormente se mide el pH de la disolución resultante, que es ácida debido al exceso de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la mezcla, y se calcula la  $[\text{OH}^-]$  en función de la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  que han reaccionado.

Tabla 4.1.: Características físicas y químicas de las disoluciones alcalinas y nomenclatura empleada

| Activador                      | $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ | % $\text{Na}_2\text{O}$ | Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | $[\text{OH}^-]$ (M) | Nombre muestra |
|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------|
| NaOH                           | --                                 | 3%                      | 1.00                                | 3.5                 | AAS-N-3        |
|                                |                                    | 4%                      | 1.00                                | 4.0                 | AAS-N-4        |
|                                |                                    | 5%                      | 1.00                                | 4.2                 | AAS-N-5        |
| NaOH/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | --                                 | 3%                      | 1.00                                | 4.1                 | AAS-NC-3       |
|                                |                                    | 4%                      | 1.00                                | 4.6                 | AAS-NC-4       |
|                                |                                    | 5%                      | 1.00                                | 5.0                 | AAS-NC-5       |
| Wg                             | 0.5                                | 3%                      | 1.00                                | 4.9                 | AAS-Wg 0.5-3   |
|                                | 0.8                                |                         | 1.00                                | 4.9                 | AAS-Wg 0.8-3   |
|                                | 1.2                                |                         | 1.00                                | 4.4                 | AAS-Wg 1.2-3   |
|                                | 1.5                                |                         | 1.00                                | 4.0                 | AAS-Wg 1.5-3   |
|                                | 2                                  |                         | 1.16                                | 4.5                 | AAS-Wg 2-3     |
| Wg                             | 0.5                                | 4%                      | 1.00                                | 4.9                 | AAS-Wg 0.5-4   |
|                                | 0.8                                |                         | 1.15                                | 4.9                 | AAS-Wg 0.8-4   |
|                                | 1.2                                |                         | 1.17                                | 4.6                 | AAS-Wg 1.2-4   |
|                                | 1.5                                |                         | 1.19                                | 4.7                 | AAS-Wg 1.5-4   |
|                                | 2                                  |                         | 1.20                                | 4.7                 | AAS-Wg 2-4     |
| Wg                             | 0.5                                | 5%                      | 1.16                                | 5.1                 | AAS-Wg 0.5-5   |
|                                | 0.8                                |                         | 1.19                                | 5.1                 | AAS-Wg 0.8-5   |
|                                | 1.2                                |                         | 1.20                                | 5.0                 | AAS-Wg 1.2-5   |
|                                | 1.5                                |                         | 1.20                                | 5.0                 | AAS-Wg 1.5-5   |
|                                | 2                                  |                         | 1.29                                | 5.1                 | AAS-Wg 2-5     |

##### 4.1.1.2. Metodología de ensayo

Las pastas de OPC se prepararon mediante agitación mecánica con un agitador de aspas Ika-Junker y a una velocidad de 700 rpm, mezclando 80 gramos del cemento con agua con una relación líquido/sólido de 0.5 durante 3 minutos. El mismo procedimiento se empleó con las pastas de escorias activadas alcalinamente (AAS), pero en este caso la relación líquido/sólido fue de 0.55. Se consideró necesario aumentar la relación líquido/sólido para el caso de las pastas de AAS debido a la alta viscosidad de las disoluciones, manteniendo una consistencia similar.

Sobre estas pastas se realizaron tres tipos de ensayos diferentes. Se estudió la evolución del esfuerzo de cizalla a una velocidad constante de  $100 \text{ s}^{-1}$ , se determinaron los parámetros reológicos y se realizaron ensayos de *Minislump* para evaluar la fluidez de las pastas. La descripción de los mismos y los resultados obtenidos se muestra a continuación.

##### 4.1.1.2.1. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante

Las pastas, inmediatamente después de su mezcla, se introdujeron en un viscosímetro rotacional HaakeRheowin Pro RV1 (Figura 4.1.), con un rotor cilíndrico (Z38/S) con acanaladuras para evitar fenómenos de deslizamiento de las pastas y se ensayaron durante 30 minutos a una velocidad constante de  $100 \text{ s}^{-1}$ . El viscosímetro dispone de un sistema de recirculación de agua (marca Haake DC30-B3) acoplado al sistema que permite la termostatación del equipo.



Figura 4.1. Viscosímetro HaakeRheowin Pro RV1

##### 4.1.1.2.2. Determinación de los parámetros reológicos.

Para la determinación de los parámetros reológicos de las pastas de escorias activadas, se prepararon las pastas y se introdujeron en el viscosímetro rotacional.

El método utilizado consistió en mantener la velocidad de cizalla durante 2 minutos a  $100 \text{ s}^{-1}$  para realizar la pre-agitación de las muestras y posterior descenso a  $0 \text{ s}^{-1}$ . Posteriormente la velocidad se incrementó de  $0 \text{ s}^{-1}$  a  $10 \text{ s}^{-1}$  en un minuto, luego de  $10 \text{ s}^{-1}$  a  $100 \text{ s}^{-1}$  en un minuto y por último la velocidad disminuía de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $50 \text{ s}^{-1}$  en un minuto y de  $50 \text{ s}^{-1}$  a  $0 \text{ s}^{-1}$  en un minuto. Este último ciclo se repitió 6 veces y entre cada ciclo la pasta se mantuvo 5 segundos en reposo (Palacios 2006, Palacios et al. 2009 y Puertaset al. 2014).

En la Figura 4.2. se muestra el esquema del ensayo empleado. Los valores de viscosidad y esfuerzo umbral de cizalla fueron obtenidos de la media de al menos tres determinaciones de la misma pasta con la misma disolución activadora, de manera que el valor obtenido tuviera una reproducibilidad superior al 90%.

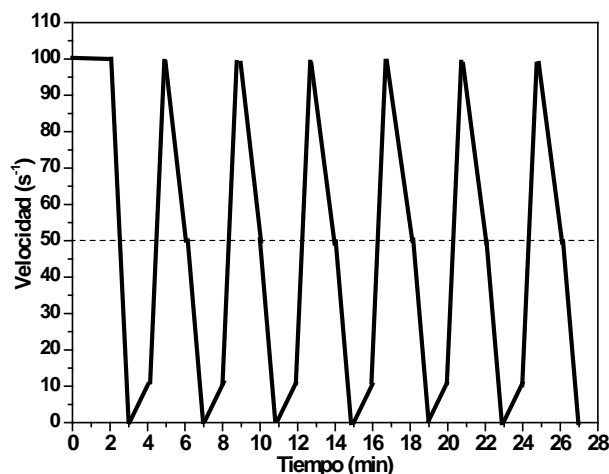


Figura 4.2. Ensayo dinámico empleado en la determinación de los parámetros reológicos

#### 4.1.1.2.3. Ensayo de *Minislump*

La determinación de la fluidez de las pastas se realizó mediante el ensayo del *Minislump* (Kantro1980) a las edades de 5, 7, 11, 30 y 60 minutos. Las pastas se prepararon mezclando 500 gramos del material a estudiar (OPC o BFS), empleando las relaciones líquido/sólido indicadas anteriormente, en una amasadora IbertestAutotest 200/10, amasando durante 1.5 minutos a velocidad lenta (140 rpm) y después de 30 segundos de pausa a velocidad rápida (285 rpm) durante otros 1.5 minutos. A cada tiempo de ensayo, las pastas se introdujeron en un molde troncocónico de dimensiones 190 x 381 x 572 mm (ver Figura 4.3.A). Posteriormente, se retiró el molde y se dieron 10 golpes en la mesa de sacudidas. Se midió el diámetro en cuatro direcciones, resultando el valor final la media aritmética de dichas medidas (ver Figura 4.3.B).

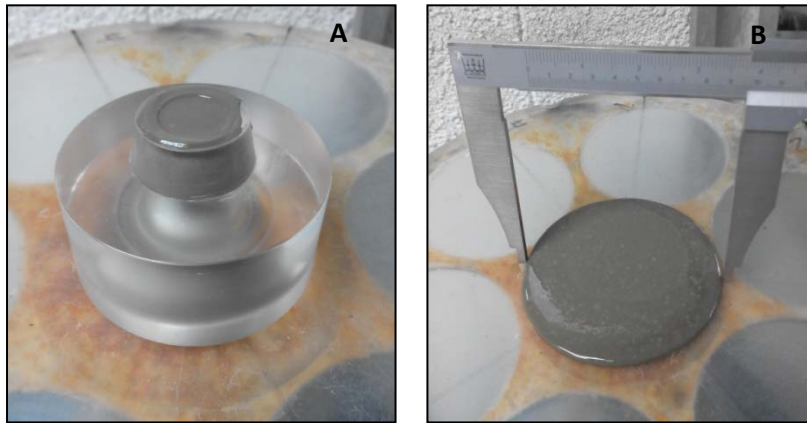


Figura 4.3. Ensayo de *Minislump*, A) molde troncocónico y B) Medida del diámetro

#### 4.1.2. Resultados y Discusión

A continuación la presentación de los resultados y su discusión que se hará considerando, en primer lugar el efecto de la naturaleza de la concentración del activador. Para ello se ha tomado como concentración de referencia de todos los activadores el 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  en función de la masade escoria, por ser la concentración que se considera valor óptimo, por encima del cual no se inducen modificaciones significativas en cuanto a tiempos de reacción, trabajabilidad y resistencias mecánicas (Fernández-Jiménez y Puertas 1997). A su vez, se ha escogido como referencia, un módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.2$  cuando se emplea waterglass como activador alcalino, ya que es el valor medio dentro del rango óptimo (1.0-1.5) determinado por diferentes autores (Wang et al. 1994, Fernández-Jiménez y Puertas 1997 y Bakharevet al. 1999). En segundo lugar se considerará el efecto de la concentración del activador, y por último, en las pastas activadas con waterglass se analizará el efecto conjunto de la concentración del activador y del módulo de silicatos  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sobre el comportamiento reológico y fluidez de las pastas.

4.1.2.1. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante

4.1.2.1.1. Efecto de la naturaleza del activador

La Figura 4.4. muestra la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante en las pastas de OPC y AAS-NC-4, AAS-N-4 y AAS-Wg 1.2-4.

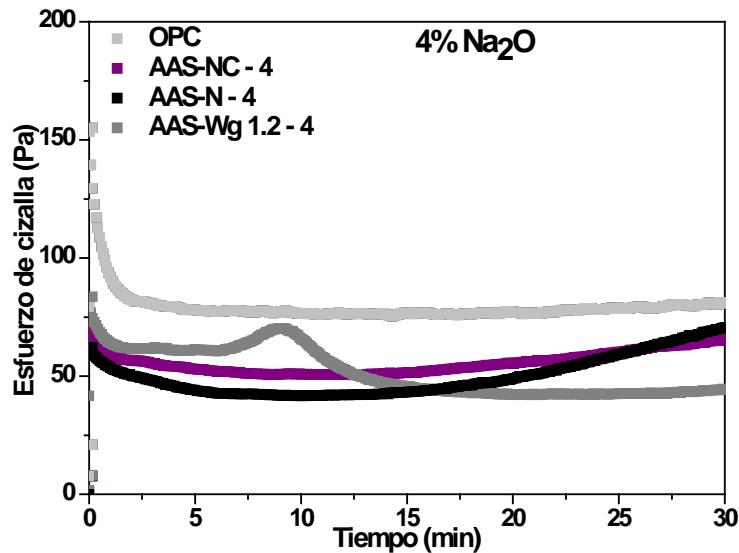


Figura 4.4. Evolución del esfuerzo de cizalla frente al tiempo a velocidad constante. Efecto de la naturaleza del activador a concentración constante (4% Na<sub>2</sub>O en masa de escoria)

Las pastas AAS-N-4 y AAS-NC-4 muestran un comportamiento similar al encontrado en las pastas de OPC, es decir, una ruptura inicial de los flóculos seguida de un esfuerzo de cizalla prácticamente constante hasta el final del ensayo. Por el contrario, la evolución reológica de las pastas de AAS-Wg 1.2-4 es completamente diferente; aparece una señal que comienza alrededor de los 6 minutos de ensayo, con un máximo en 9 minutos y que termina alrededor de los 15 minutos. Esta señal es indicativa de la formación y posterior destrucción de un gel C-S-H primario (no se ha denominado gel C-A-S-H porque contiene un bajo porcentaje de aluminio) que se ha generado debido a la interacción de los iones silicato procedentes del activador y los iones Ca<sup>2+</sup> obtenidos de la disolución parcial de la escoria (Palacios et al. 2008). Es el mantenimiento de la velocidad de cizalla, lo que conlleva la ruptura de ese gel primario.

La formación de este gel primario cuando el activador es waterglass es el responsable de los rápidos fraguados que tienen sus correspondientes pastas, morteros y hormigones (Fernández-Jiménez y Puertas 2003c). Este fenómeno ya fue previamente observado por Palacios et al (2008 y 2011) comprobándose además que prolongando los tiempos de amasado en las pastas de AAS con waterglass se podían controlar los tiempos de fraguado en estos sistemas.



El análisis de estos resultados demuestra que la naturaleza del activador afecta en gran medida a la reología de las pastas de AAS; mostrando un comportamiento diferenciado cuando los activadores son NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (o mezclas de ambos) y disoluciones de waterglass.

4.1.2.1.2. Efecto de la concentración del activador

La influencia de la concentración del activador sobre la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante en las pastas de AAS N y AAS NC se muestra en la Figura 4.5. La pasta de OPC se muestra asimismo como referencia.

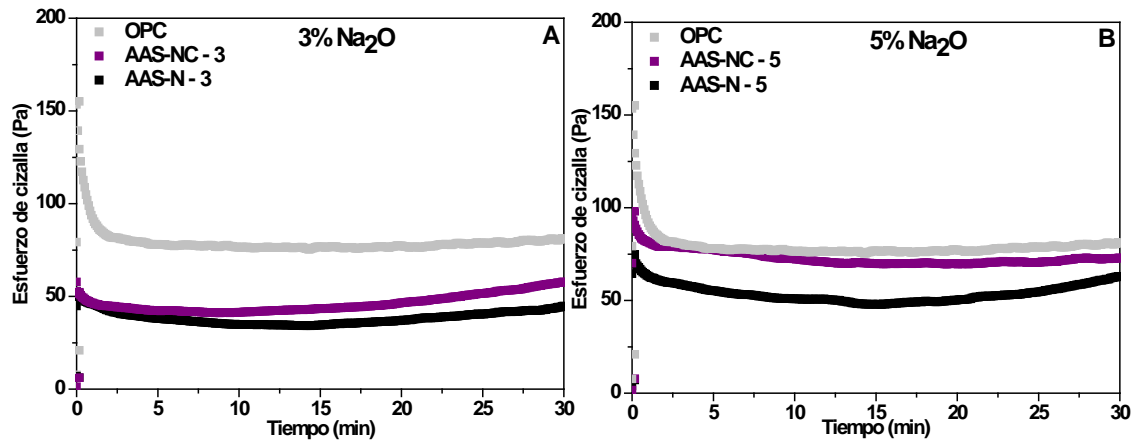


Figura 4.5. Evolución del esfuerzo de cizalla en pastas AAS-N y AAS-NC. A) 3% Na<sub>2</sub>O, B) 5% Na<sub>2</sub>O

Se puede observar que a todas las concentraciones del activador el esfuerzo de cizalla de las pastas AAS-N Y AAS-NC es siempre inferior al mostrado por las pastas de OPC. También se observa que en las pastas de AAS un aumento de la concentración del activador incrementa los valores absolutos del esfuerzo de cizalla. Así, en las pastas de AAS-N y AAS-NC el esfuerzo de cizalla inicial es de alrededor de 50 Pa (cuando la concentración de los activadores es el 3% Na<sub>2</sub>O); cuando dicha concentración es del 4% Na<sub>2</sub>O esos esfuerzos iniciales son de 70 y 60 Pa, respectivamente (ver Figura 5.4.), y alcanzan valores de 100 y 75 Pa, respectivamente cuando la concentración es del 5% Na<sub>2</sub>O.

Las causas de este comportamiento son diferentes dependiendo de la naturaleza del activador. Cuando el activador es una disolución de NaOH el aumento del esfuerzo de cizalla se debe al incremento de la concentración de iones hidroxilo [OH<sup>-</sup>] (ver Tabla 4.1.) favoreciendo la disolución de la escoria y la generación de mayor cantidad de productos de reacción estables (Fernández-Jiménez y Puertas 2003c).

Cuando se emplea como disolución activadora NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, además del incremento de los iones [OH<sup>-</sup>], los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en el medio tienden a formar compuestos del tipo AFm ([Ca<sub>2</sub>(Al, Fe)(OH)<sub>6</sub>]<sub>X</sub> · xH<sub>2</sub>O) y carbonatos sódico-cálcicos, que puede provocar un aumento en el esfuerzo de cizalla de estas pastas de AAS-NC (Fernández-Jiménez et al. 1999, Wang et al. 1994 y Matschei et al. 2006).

En las Figuras 4.4.y4.5.se observa también que los valores del esfuerzo de cizalla de estas pastas disminuyen ligeramente con el tiempo (10-30 %), para posteriormente volver a valores cercanos a los iniciales al final del ensayo. Este descenso del esfuerzo de cizalla se debe a la ruptura de los flóculos inicialmente formados y el posterior aumento del mismo se debe a la formación de nuevos productos de reacción.

#### 4.1.2.1.3. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O

En la Figura4.6.se representa la evolución del esfuerzo de cizalla en pastas de escoria activadas con waterglass con distintas relaciones SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O y concentraciones de activador.

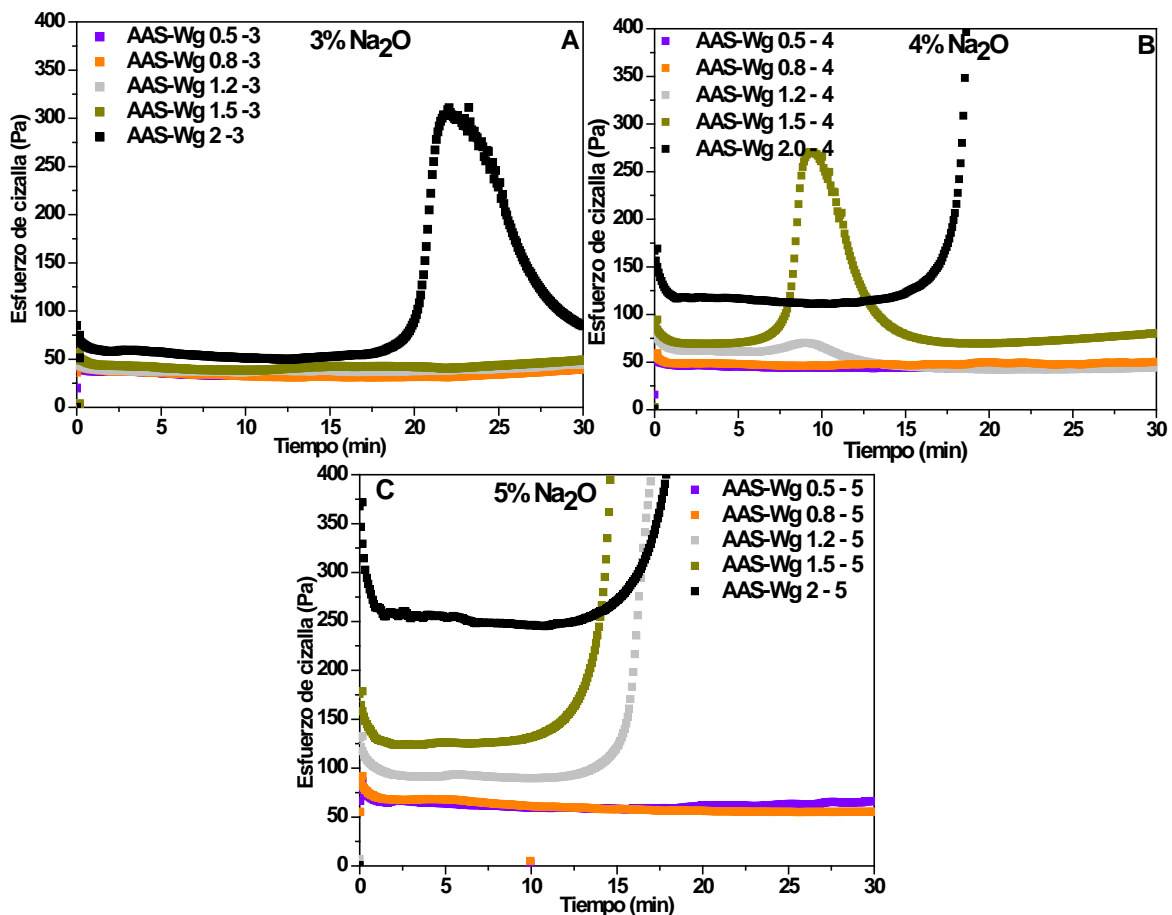


Figura 4.6. Evolución del esfuerzo de cizalla en AAS-Wg sometidas a una velocidad de cizalla de 100 s<sup>-1</sup>, con A) 3% Na<sub>2</sub>O, B) 4% Na<sub>2</sub>O y C) 5% Na<sub>2</sub>O

En la Figura 4.6. se puede observar que al incrementar la concentración del activador aumenta el esfuerzo de cizalla inicial, y además ese incremento es mayor cuanto mayor es el módulo de silicatos. Esto puede ser debido, además de por la posible formación inicial de flóculos, al incremento de la densidad y viscosidad del activador (ver Tabla 4.1.) que aumenta conforme se incrementa el módulo. A bajos módulos ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.5$  y  $0.8$ ), el comportamiento de las pastas es similar al descrito para los sistemas AAS-N y AAS-NC, independientemente de la proporción de  $\text{Na}_2\text{O}$  empleada. Esto es debido a que la disolución activadora no aporta iones silicato en suficiente concentración para contribuir a la formación de ese gel C-S-H primario. A mayores módulos el comportamiento es claramente diferente.

La formación de este gel C-S-H primario se observa a través de este estudio reológico a diferentes módulos y a distintos tiempos dependiendo de la concentración del activador.

En las pastas de AAS-Wg activadas con un 3% de  $\text{Na}_2\text{O}$  la formación de dicho gel no se observa hasta que el módulo alcanza el valor de 2 (ver Figura 4.6.A). Se observa alrededor de los 20 minutos de ensayo un incremento muy significativo del esfuerzo de cizalla hasta alcanzar su máximo hacia los 22 minutos y a partir de este tiempo, el esfuerzo empieza a disminuir. Esta señal en la curva de esfuerzo de cizalla con respecto al tiempo se asocia a la formación de ese gel C-S-H primario ya descrito en la pasta AAS-Wg 1.2-4 (ver Figura 4.4.).

Cuando se emplea una concentración del activador del 4% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Figura 4.6.B), la formación de este gel se observa a menores valores de módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (1.2 y 1.5) y a tiempos más cortos (con máximos alrededor de 8-10 minutos). De nuevo, el amasado continuo de las pastas posibilita la destrucción de estos flóculos y la recuperación de la fluidez. En la pasta con el módulo de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  se produce un incremento brusco del esfuerzo de cizalla a partir de los 17 min, y en este caso, en las condiciones de ensayo, el esfuerzo no vuelve a disminuir. La razón de este comportamiento es que el gel formado tiene una consistencia muy elevada (mayor cantidad y unión de flóculos), y el equipo y las condiciones utilizadas en este estudio no son suficientes para la ruptura de dichos flóculos.

Por último, cuando la concentración de waterglass es del 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Figura 4.6.C), a valores de módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 1.2$ , la cantidad y consistencia del gel formado imposibilita que el equipo utilizado pueda destruirlo, produciéndose el endurecimiento de dichas pastas.

A través de este estudio reológico se ha confirmado que la formación de un gel C-S-H primario condiciona la reología de las pastas de AAS activadas con waterglass. La formación de este gel está íntimamente relacionada con la concentración del activador y el módulo de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . De tal manera que cuando aumenta la concentración del activador ese gel se forma a valores más bajos de módulo de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .

#### 4.1.2.2. Determinación de los parámetros reológicos

##### 4.1.2.2.1. Efecto de la naturaleza del activador

En la Figura 4.7. se presentan a modo de ejemplo, las curvas de esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de cizalla de las pastas de AAS-N-4 y AAS-Wg 1.2-4. Se puede observar que en los sistemas de AAS-N-4 (Figura 4.7.A) los valores de disminución de la velocidad de cizalla conforman una línea recta que se ajusta al modelo de Bingham (Ecuación 4.1.).

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

El mismo comportamiento se observó en las pastas de AAS-NC-4 y de OPC. Sin embargo en las pastas de AAS-Wg 1.2-4 (Figura 4.7.B), se observan que los valores de disminución de la velocidad de cizalla no conforman una línea recta, y el comportamiento se ajusta al modelo de Herschel-Bulkley (Ecuación 4.2.).

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^b \quad \text{Ecuación 4.2.}$$

Este comportamiento diferenciado de las pastas de AAS activadas con Wg ya fue descrito por Palacios et al (2008).

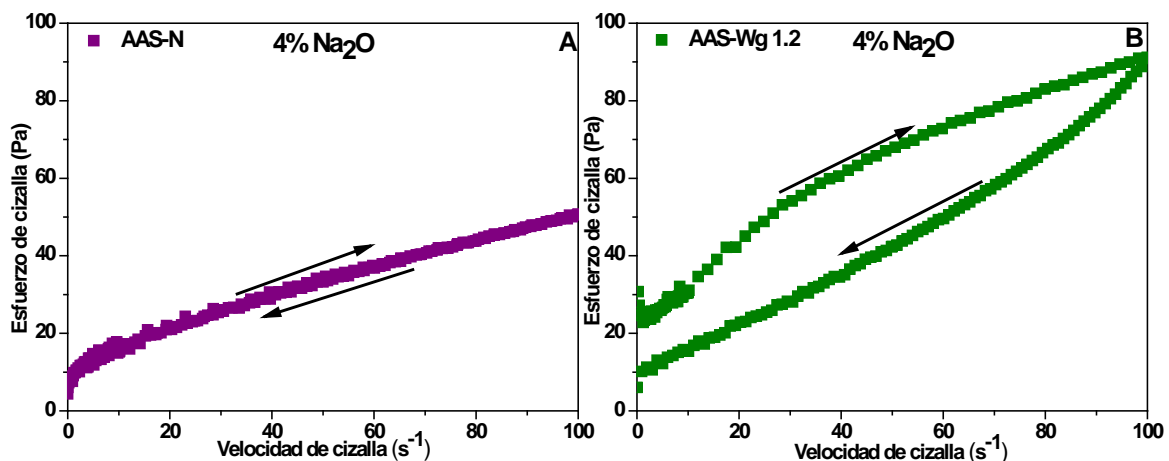


Figura 4.7. Ciclos de histéresis de las pastas, A) AAS-N y B) AAS-Wg 1.2

En las pastas de AAS-N y AAS-NC se determinaron, por lo tanto, los valores de esfuerzo umbral de cizalla y viscosidad plástica de acuerdo con la ecuación 4.1., mientras que para las pastas de AAS-Wg tan solo se determinaron los valores de esfuerzo umbral de cizalla, de acuerdo a la ecuación 4.2.

Los valores de esfuerzo umbral de cizalla obtenidos para las pastas de OPC, AAS-N-4, AAS-NC-4 y AAS-Wg 1.2-4, al final de cada uno de los 6 ciclos, se muestran en la Figura 4.8.

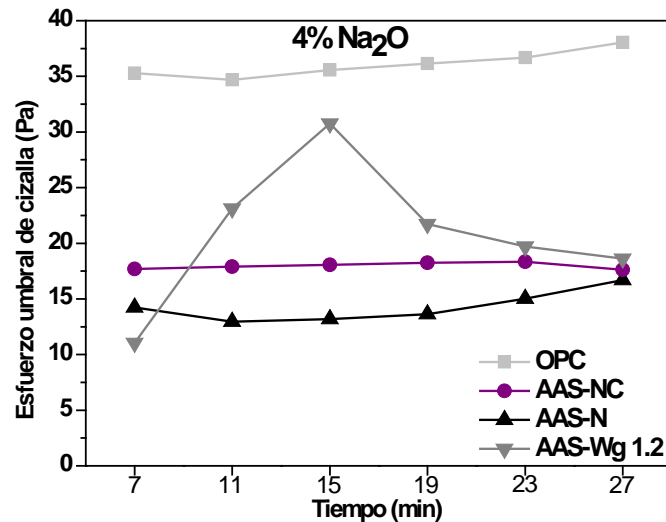


Figura4.8. Esfuerzo umbral de cizalla en pastas de OPC y AAS:Efecto de la naturaleza del activador alcalino

Las pastas de OPC muestran los mayores valores de esfuerzo umbral de cizalla al final de cada ciclo; observándose un ligero incremento de dicho esfuerzo al aumentar el número de ciclos. Esto puede ser debido a que se están produciendo las reacciones de hidratación del OPC y la formación de interacciones cada vez mayores entre los flóculos de la pasta (Tattersally Banfill 1983). Las pastas de AAS-N y AAS-NC muestran valores de esfuerzos umbral de cizalla similares y entre un 52-57% inferiores (en los 6 ciclos) a los de las pastas de OPC.

Sin embargo, la pasta de AAS-Wg 1.2-4 muestra un comportamiento diferenciado. El esfuerzo de cizalla umbral aumenta entre el primer y el cuarto ciclo, alcanzando valores máximos a los 15 minutos aproximadamente (tercer ciclo), para después disminuir a valores comparables a las de las otras pastas activadas. Este comportamiento es similar al observado en los estudios de evolución del esfuerzo de cizalla umbral a velocidad constante y se corresponde con la formación y destrucción del gel C-S-H primario que se genera en estas pastas de AAS activadas con waterglass (Palacios y Puertas2011).

Estos resultados confirman nuevamente que la naturaleza de la disolución alcalina es un factor determinante en el comportamiento reológico de las pastas de AAS.

4.1.2.2.2. Efecto de la concentración del activador

La Figura 4.9 muestra la evolución del esfuerzo umbral de cizalla (Figura 4.9. A) y la viscosidad plástica (Figura 4.9.B) en las pastas de AAS-N y AAS-NC con distinta concentración del activador (3%-5% Na<sub>2</sub>O en función de la masa de escoria).

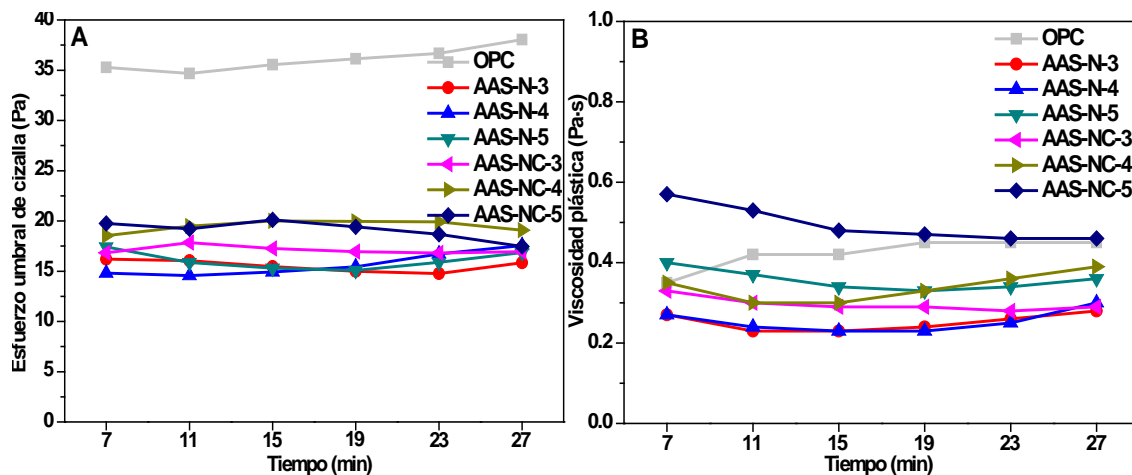


Figura 4.9. Esfuerzo umbral de cizalla (A) y Viscosidad plástica (B) en pastas AAS-N y AAS-NC con 3%, 4% y 5% de Na<sub>2</sub>O

Como se puede observar en la Figura 4.9.A, las pastas de AAS-N y AAS-NC presentan, a todas las concentraciones de Na<sub>2</sub>O utilizadas, valores de esfuerzo umbral de cizalla entre un 42-57% inferiores a los determinados para el OPC. Por otra parte, los valores de viscosidad de ambas pastas de AAS (Figura 4.9.B), a excepción de las pastas de AAS-NC-5, son entre un 16 y un 47% inferiores a las del OPC. En general, los valores de ambos parámetros reológicos de las pastas de AAS-NC son ligeramente superiores a los encontrados en las pastas de AAS-N para todas las concentraciones de activador.

El aumento de la concentración del activador (de un 3 a un 5% Na<sub>2</sub>O) en ambas pastas produce un ligero incremento en los valores tanto de viscosidad plástica como de esfuerzo umbral de cizalla. Esto, de nuevo, se relaciona directamente con el incremento de la concentración de iones hidroxilo y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, que promueve una mayor disolución de la escoria y la formación posterior de diferentes productos de reacción (Fernández-Jiménez y Puertas 2003, Matschei et al. 2006).

4.1.2.2.2. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

El efecto de la concentración y el módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  cuando el activador son disoluciones de waterglass sobre el esfuerzo umbral de cizalla (al final de cada uno de los 6 ciclos) en las pastas de AAS-Wg se representa en la Figura 4.10.

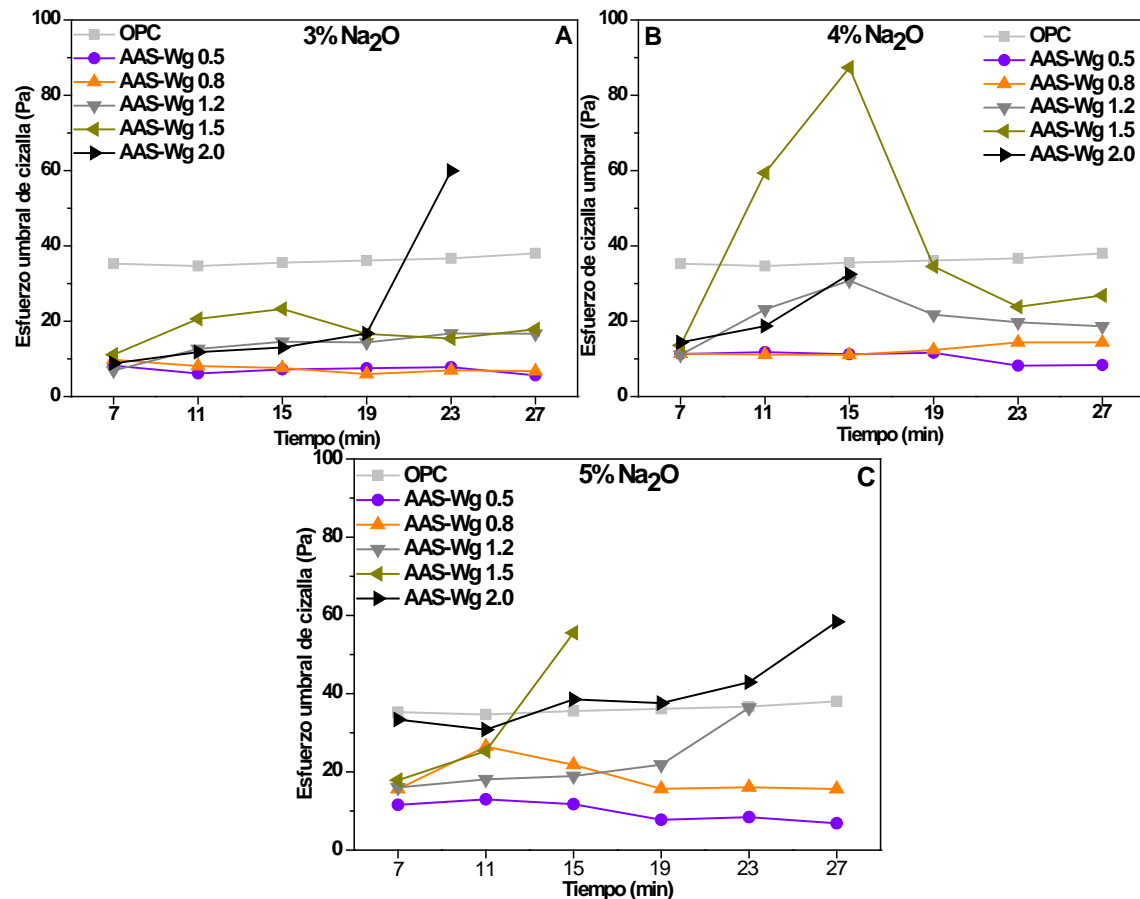


Figura 4.10. Efecto de la concentración del activador y del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en la evolución del esfuerzo umbral de cizalla en pastas de AAS-Wg

Al final del primer ciclo (7 minutos), y a excepción de la pasta AAS-Wg 2.0 (5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ), el aumento en la concentración del activador para todos los módulos no tiene un efecto significativo en el esfuerzo de cizalla de estas pastas de AAS-Wg, siendo en todos los casos muy similares e inferiores al obtenido en la pasta de OPC. Sin embargo, estas diferencias de concentración combinadas con los distintos módulos de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , sí plantean diferencias en los valores de esfuerzo umbral de cizalla en los ciclos posteriores.

Cuando se utilizan bajas concentraciones del activador (3% y 4% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) y bajos módulos  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (0.5 y 0.8), las pastas de AAS-Wg muestran un comportamiento reológico similar al previamente descrito en las pastas de AAS-N y AAS-NC.

El estudio reológico realizado permite indicar que a bajos módulos de silicato, la activación de la escoria con waterglass sigue un patrón comparable a cuando los activadores son  $\text{NaOH}$  o  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Sin embargo, a módulos mayores ( $> 0.8$ ) se observa la formación del gel C-S-H primario. La formación de dicho gel se observa por el incremento del esfuerzo umbral de cizalla de las pastas entre 7 y 19 minutos (final del primer y cuarto ciclo), con su posterior destrucción y recuperación de la fluidez de las pastas de AAS. Los rangos de módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  que permiten la formación de un gel C-S-H primario, varían en función de la concentración del activador alcalino. En concreto, los módulos necesarios para la formación del gel, en estas condiciones dinámicas, son menores, cuanto mayor es la concentración de la disolución activadora (ver Tabla 4.2).

En la Figura 4.11. se muestra la relación entre el módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  con el esfuerzo umbral de cizalla de las pastas AAS-Wg-4. Se demuestra, nuevamente, que para esta concentración del activador el gel primario se forma a partir de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 1.2$ , alcanzando su máximo con  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$ . A módulos superiores la formación del gel va retrasada, debido a la mayor tensión superficial de la disolución activadora que dificulta la disolución de la escoria y, por lo tanto el proceso de activación. Estos resultados evidencian que existe una relación directa entre la concentración y el módulo de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  para la activación de la escoria con waterglass.

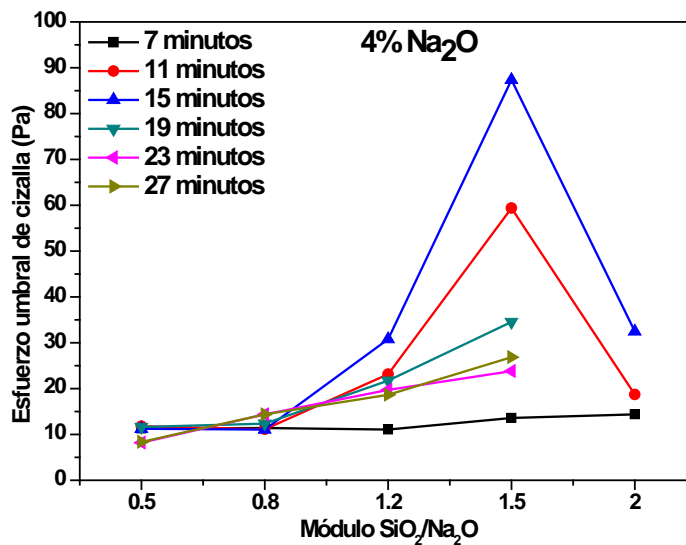


Figura 4.11. Relación entre el módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y el esfuerzo umbral de cizalla en pastas de AAS-Wg-4



4.1.2.3. Ensayo de *Minislump*

4.1.2.3.1. Efecto de la naturaleza y concentración del activador

Los resultados del ensayo de *Minislump* obtenidos para las pastas de OPC, AAS-N-4, AAS-NC-4 y AAS-Wg 1.2-4 se presentan en la Figura 4.12.

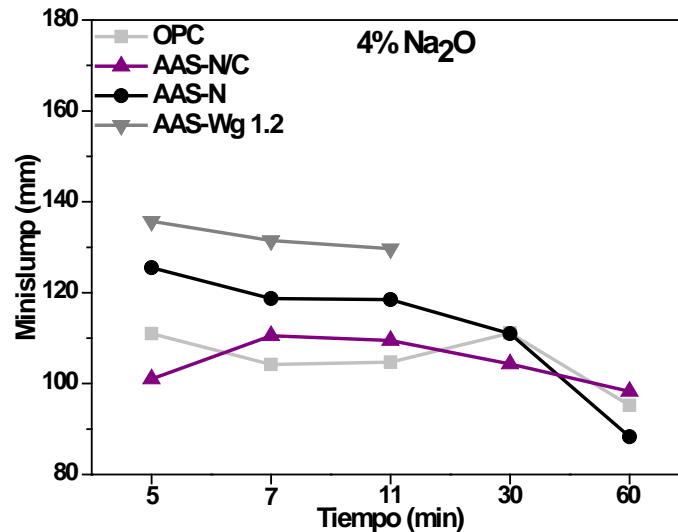


Figura 4.12. Valores del ensayo de *Minislump* de las pastas de OPC y AAS: efecto de la naturaleza del activador

En esta figura se observa, que en general, los sistemas de AAS presentan una fluidez superior (entre un 5-25%) a las pastas de OPC, independientemente del activador alcalino empleado. Estos resultados concuerdan con los menores valores de esfuerzo umbral de cizalla observados en las pastas de AAS con respecto a las de OPC.

Además la pasta de AAS-N/C presenta valores de fluidez menores que la de AAS-N, lo que es coherente con los valores de esfuerzo obtenidos en los ensayos previos. A partir de los 11 minutos, las pastas de AAS van perdiendo gradualmente la fluidez, especialmente la pasta de AAS-Wg 1.2-4, que a los 30 minutos, ya no pudo ser ensayada. La pérdida de fluidez de la pasta de AAS-Wg 1.2-4 se debe, como ya se ha descrito previamente, a la formación de un gel C-S-H primario. Sin embargo, al contrario de lo que se observaba en los ensayos dinámicos (Ver Figura 4.4.), en este ensayo de *Minislump*, en el que las pastas permanecen en reposo entre determinaciones (modo estático), no se produce la destrucción de los flóculos del gel primario, con el consiguiente endurecimiento y fraguado de las pastas.

La influencia de la concentración del activador en las pastas de AAS-N y AAS-NC se presenta en la Figura 4.13. En las pastas de AAS-NC, la concentración de Na<sub>2</sub>O no parece afectar de manera significativa a los tiempos de mantenimiento de fluidez de las mismas. En las pastas de AAS-N, sin embargo, el aumento de la concentración del activador, si parece tener un efecto más relevante en el mantenimiento de la fluidez, acortándose los tiempos de ensayo, debido probablemente a que el aumento de la concentración promueva una mayor disolución de la escoria.

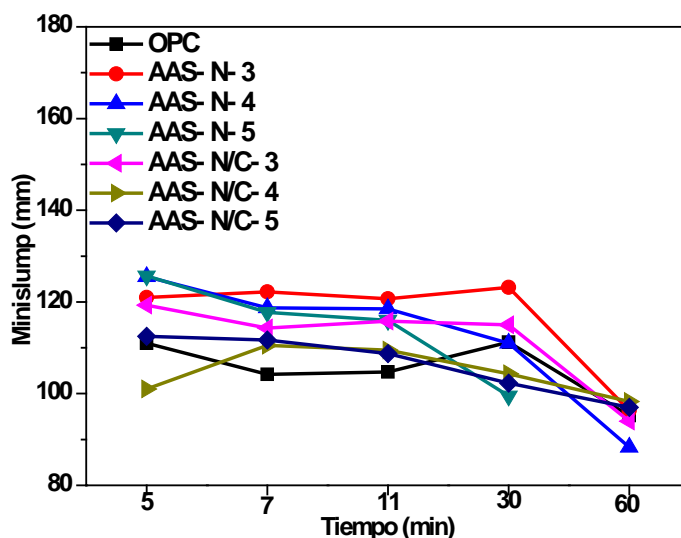


Figura 4.13. Fluidez de las pastas de AAS-N y AAS-NC con 3%, 4% y 5% de Na<sub>2</sub>O

#### 4.1.2.3.1. Activador waterglass: Efecto de su concentración y del módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O

En la Figura 4.14 se presentan los resultados de *Minislump* para pastas de AAS-Wg con diferentes concentraciones de activador. Se observa que la fluidez inicial de las pastas depende ligeramente de la concentración del activador. Sin embargo, el incremento de la concentración del activador, afecta, de manera significativa, a la evolución de la fluidez con el tiempo de las pastas: mayores concentraciones del activador, implican pérdidas más rápidas de fluidez en las pastas. Este fenómeno está relacionado con la formación de mayor cantidad de productos de reacción a menores tiempos de ensayo.

Los resultados mostrados en la Figura 4.14 confirman, nuevamente, la relación existente entre el módulo de SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O y la concentración del activador en la fluidez de las pastas. A una misma concentración el aumento del módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O implica un menor tiempo de mantenimiento de la fluidez de las pastas, debido lógicamente a la formación de geles primarios C-S-H. Cuanto

#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

mayor es la concentración, menores son los módulos de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  requeridos para la formación de dicho gel.

En este ensayo estático los valores del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  a los que se forma el gel son menores a los obtenidos en los previos ensayos dinámicos (ver Tabla 4.2.). Estos resultados demuestran la importancia del tiempo de amasado en la reología y posterior tecnología de aplicación en estos sistemas de AAS activados con waterglass.

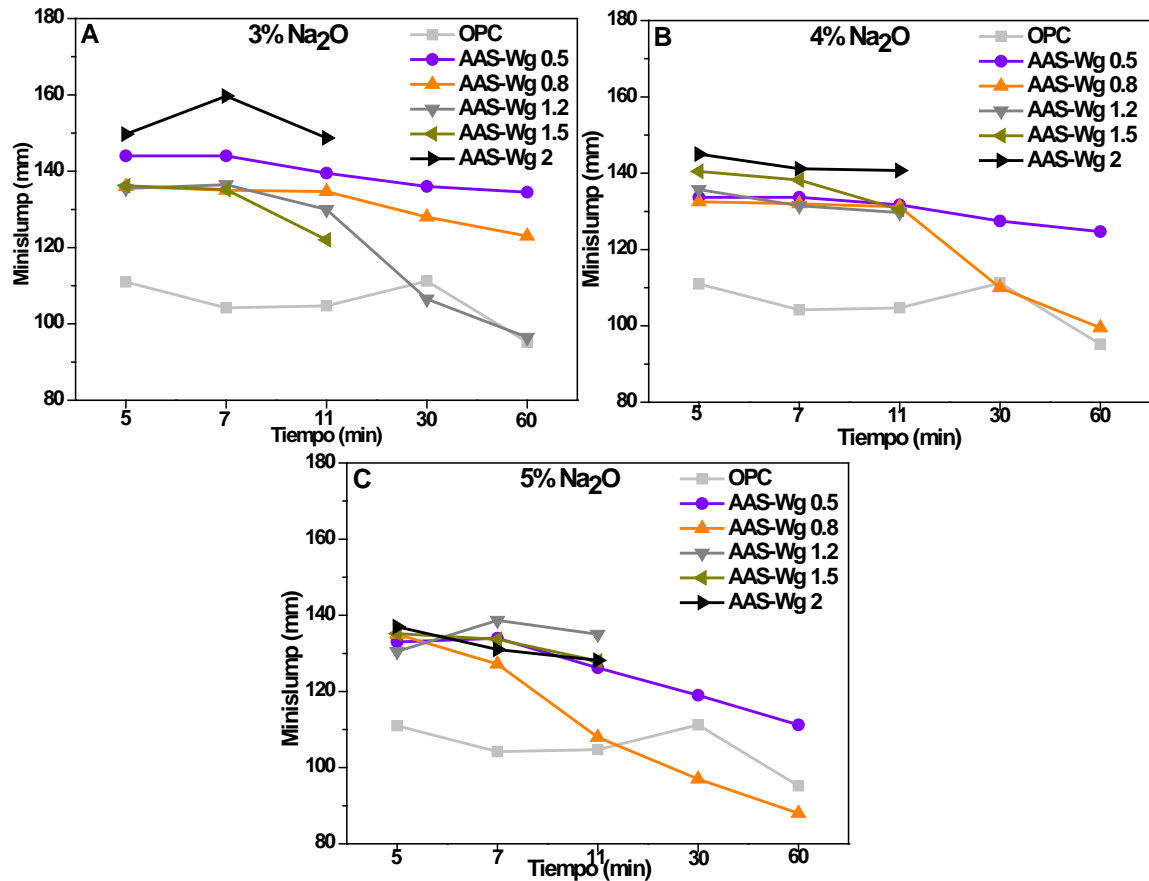


Figura 4.14. Efecto de la concentración del activador y del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en la fluidez de pastas de AAS-Wg

Tabla 4.2. Concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  y módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en el activador waterglass a partir de los cuales se forma el gel C-S-H primario, ensayo dinámico y estático

| Concentración $\text{Na}_2\text{O}$ (%) | Módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (ensayo dinámico) | Módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (ensayo estático) |
|---|---|---|
| 3                                       | 1.5   | 1.2   |
| 4                                       | 1.2 // 1.5  | 0.8   |
| 5                                       | 0.8   | 0.5   |

#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

---

En las condiciones indicadas en la Tabla 4.2., las disoluciones activadoras mantienen una concentración de  $[\text{OH}^-]$  adecuadas para disolver la escoria (ver Tabla 4.1.) y adicionalmente contienen iones silicato monoméricos que favorecen la formación y precipitación de un silicato cálcico hidratado (Fernández-Jiménez y Puertas 2003, Shi y Day 1995). Cuando el módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  es superior a los indicados en esta Tabla, para cada concentración del activador, en el ensayo dinámico, dicho gel presenta una fuerte interacción entre los flóculos, que el equipo empleado en estos análisis no puede destruir, no recuperándose la fluidez, y por tanto la pasta endurece.

### 4.2. REOLOGÍA DE PASTAS DE CENIZAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al estudiar la influencia de la naturaleza y concentración de la disolución activadora así como de la temperatura de ensayo sobre la reología de pastas de cenizas volantes activadas alcalinamente (*Alkali-Activated Fly Ashes*, AAFA).

#### 4.2.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo

##### 4.2.1.1. Materiales

Los materiales empleados en este estudio fueron una ceniza volantesilicoaluminosa (FA) tipo F de origen español y un cemento Portland convencional CEM I 52.5R (OPC), que se ha empleado en este estudio como material de referencia. La composición química y mineralógica de dichos materiales ha sido presentada anteriormente en el Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral.

Como disoluciones activadoras se utilizaron:

- ✂ NaOH 8M (N8)
- ✂ NaOH 8M con 15% (en peso) Wg (N8Wg15)
- ✂ NaOH 8M con 25% Wg (N8Wg25)
- ✂ NaOH 10M (N10)
- ✂ NaOH 10M con 15% Wg (N10Wg15)
- ✂ NaOH 10M con 25% Wg (N10Wg25)

En la Tabla 4.3.se presentan las características físicas y químicas de las disoluciones utilizadas así como la nomenclatura empleada en las muestras ensayadas. La concentración de iones  $\text{OH}^-$  se determinó, al igual que en las disoluciones empleadas para activar alcalinamente las escorias vítreas, mediante valoración con HCl (Ruiz-Santaquiteria et al 2013).

La viscosidad dinámica de las disoluciones activadoras fue determinada mediante un viscosímetro capilar de marca SCHOTT GERATE de 1.13 mm de diámetro, que se encuentra dentro de un baño de silicona termostatzado para mantener la temperatura de medida constante (Figura 4.15.).

#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Se hace ascender la muestra por medio de succión automática hasta que llega a la marca superior del capilar, a continuación se deja fluir libremente hasta que pasa por la marca inferior y se mide el tiempo transcurrido por medio de dos células fotovoltaicas. Cada medida es la media de 10 determinaciones.



Figura 4.15. Viscosímetro capilar (Centro Química Orgánica “Lora-Tamayo”)

Tabla 4.3. Características físicas y químicas de las disoluciones alcalinas y nomenclatura empleada

| Activador | % Wg | SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O | Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | Viscosidad (cps) | [OH <sup>-</sup> ] (M) | Nombre muestra |
|-----------|------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------------|----------------|
| NaOH 8M   | 0    | ---                                 | 1.27                          | 6.4              | 6.3                    | FAN8           |
|           | 15   | 0.16                                | 1.29                          | 6.9              | 4.7                    | FAN8Wg15       |
|           | 25   | 0.27                                | 1.31                          | 7.3              | 4.0                    | FAN8Wg25       |
| NaOH 10M  | 0    | --                                  | 1.35                          | 11.0             | 9.9                    | FAN10          |
|           | 15   | 0.13                                | 1.35                          | 11.6             | 8.1                    | FAN10Wg15      |
|           | 25   | 0.23                                | 1.35                          | 12.3             | 6.3                    | FAN10Wg25      |

##### 4.2.1.2. Metodología de ensayo

La preparación de las muestras es igual a la utilizada y descrita en el Apartado 4.1. para las pastas de escorias activadas alcalinamente. Es decir, las pastas se prepararon mediante agitación mecánica (durante 3 minutos) mezclando 80 gramos de ceniza volante con la disolución activadora correspondiente, utilizando en este caso una relación líquido/sólido = 0.4.

### 4.2.1.2.1. Dependencia del esfuerzo de cizalla con la velocidad

Con el fin de determinar el comportamiento reológico mediante el estudio de las curvas de esfuerzo de cizalla de las pastas, se empleó la metodología siguiente; tras su mezcla se introdujeron en el viscosímetro rotacional descrito en el Apartado 4.1.1.2.1. y se ensayaron durante 30 minutos a una velocidad ascendente de 0 a  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Este ensayo se realizó en el intervalo de temperaturas entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  con incrementos de 5 grados entre ellas.

### 4.2.1.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante ( $100 \text{ s}^{-1}$ )

Se empleó la metodología ya descrita en el Apartado 4.1.1.2.1. consistente en introducir las pastas, inmediatamente después de su mezcla, en un viscosímetro rotacional marca Haake Rheowin Pro RV1 y se ensayaron durante 30 minutos a una velocidad constante de  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Con el fin de estudiar, desde un punto de vista reológico, la influencia de la temperatura en la activación alcalina de las cenizas volantes, se emplearon las siguientes temperaturas de ensayo:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  y entre  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  con incrementos de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  entre ellas.

### 4.2.1.2.3. Determinación de los parámetros reológicos.

Para la determinación de los parámetros reológicos de las pastas se empleó la misma metodología descrita en el apartado 4.1.1.2.2. del presente Capítulo, incluyendo las siguientes modificaciones:

- ✂ La pre-agitación se redujo de 2 minutos a 30 segundos.
- ✂ Los ciclos se repitieron 8 veces en vez de 6.
- ✂ Estos ensayos se realizaron a las temperaturas de 25, 65 y  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.2.1.2.4. Ensayo de *Minislump*

Para la realización de estos ensayos se siguió la metodología desarrollada por Kantro (1980) ya descrita anteriormente en el apartado 4.1.1.2.3. a las temperaturas de ensayo de 25, 65 y  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para la realización de los ensayos a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  se mantuvieron las pastas en estufas a las temperaturas indicadas y se extrajeron para su medida.

## 4.2.2. Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos teniendo en cuenta todas las variables consideradas (naturaleza del activador, concentración y temperatura de reacción), así como la discusión de los mismos.

### 4.2.2.1. Dependencia del esfuerzo de cizalla con la velocidad

#### 4.2.2.1.1. Influencia de la concentración del activador

En la Figura 4.16. se muestran los resultados de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad en las pastas activadas con NaOH 8 y 10M a todas las temperaturas de ensayo.

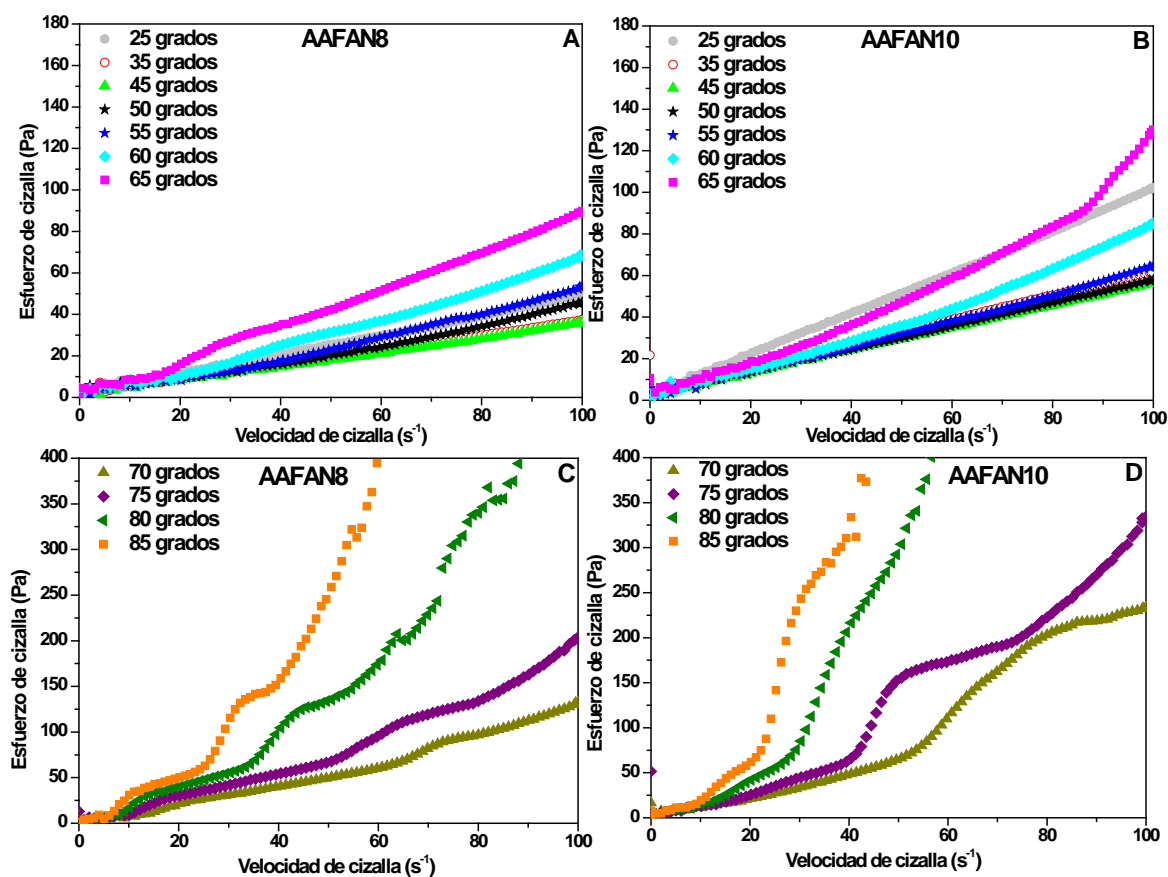


Figura 4.16. Curvas de flujo de las pastas de A) AAFAN8T<sup>a</sup> 25 – 65 °C, B) AAFAN10 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C, C) AAFAN8 T<sup>a</sup> 70 – 85 °C y D) AAFAN10 T<sup>a</sup> 70 – 85 °C

Independientemente de la temperatura de ensayo empleada el aumento de la concentración del activador implica un aumento del esfuerzo de cizalla de las pastas.



Tal y como se expuso en el Capítulo 1 de la presente Tesis Doctoral, los fluidos pueden presentar distintos tipos de comportamiento reológico en función de si existen o no cambios estructurales en ellos al aplicarles un esfuerzo.

Si no existen cambios estructurales o si los esfuerzos aplicados sobre ellos son muy bajos e insuficientes para modificar su estructura, los fluidos presentan un comportamiento de tipo newtoniano. Si por el contrario se producen cambios estructurales, como la formación de estructuras, los fluidos presentan un comportamiento dilatante. (ver Figura 1.28.).

A la vista de los resultados obtenidos (Figura 4.16.) el comportamiento dilatante, asociado a la formación de estructuras debidas a la activación alcalina de las cenizas volantes se observa claramente a partir de 70 °C (Figura 4.16. C y D) para ambas concentraciones del activador.

Para estudiar en detalle el comportamiento de las pastas a temperaturas inferiores (entre 25 y 65 °C), en la Tabla 4.4. se muestran las pendientes de las rectas a las que se ajusta cada curva de esfuerzo frente a velocidad.

Tabla 4.4. Pendientes de las rectas de esfuerzo frente a velocidad (AAFAN8 y AAFAN10)

| Temperatura | AAFAN8 | AAFAN10 |
|-------------|--------|---------|
| 25 °C       | 0.47   | 0.97    |
| 35 °C       | 0.35   | 0.60    |
| 45 °C       | 0.34   | 0.53    |
| 50 °C       | 0.46   | 0.55    |
| 55 °C       | 0.56   | 0.62    |
| 60 °C       | 0.70   | 0.87    |
| 65 °C       | 0.88   | 1.28    |

A partir de estos datos se puede observar cómo, independientemente de la concentración de la disolución activadora, las pendientes disminuyen entre 25 y 45 °C para luego aumentar entre 50 y 65 °C, dicho aumento es más pronunciado a partir de 60 °C. Este cambio en la tendencia es debido a un cambio en el comportamiento reológico de las pastas con la temperatura.

El hecho de que disminuyan las pendientes con la temperatura da idea de un comportamiento fluido pseudo-newtoniano. Esto es así ya que la viscosidad de los fluidos también depende de la temperatura; la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius (Ecuación 4.3.):

$$\eta = A \cdot e^{-B/T} \quad \text{Ecuación 4.3.}$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad del material, A y B son constantes del líquido y T es la temperatura absoluta (Moreno 2005).

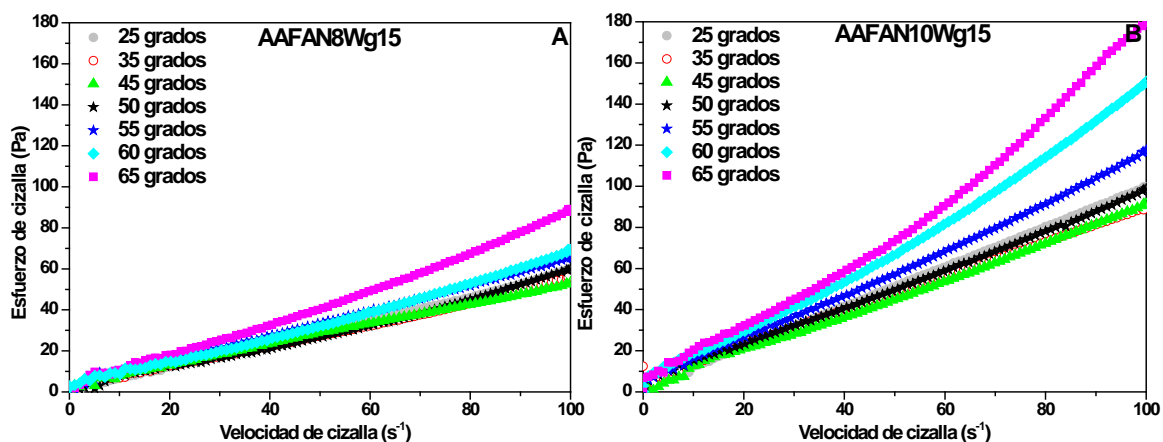
En estas pastas de AAFA no se han producido aún reacciones de activación alcalina, y presentan un esfuerzo de cizalla proporcional a la viscosidad de la disolución activadora; siendo aplicable, por lo tanto, la ley de Arrhenius.

Por el contrario, a partir de 50°C las pendientes de las rectas aumentan con el aumento de la temperatura, debido a la activación alcalina de las cenizas volantes.

Cuanto mayor es la concentración de la disolución activadora mayores son las pendientes de las rectas. A bajas temperaturas de ensayo, cuando no se producen reacciones de activación alcalina, es debido a la mayor viscosidad de la propia disolución (ver Tabla 4.3.). A temperaturas de ensayo superiores a 50°C, (cuando se observa el aumento de las pendientes por la activación alcalina de las cenizas) se debe a la más elevada concentración de grupos [OH<sup>-</sup>] (ver Tabla 4.3.), que promueven la disolución de la ceniza y por lo tanto la formación de una mayor cantidad de productos de reacción.

4.2.2.1.2. Influencia de la incorporación de waterglass

En las Figuras 4.17. y 4.18. se muestran los ensayos correspondientes a la determinación de las curvas de flujo de las pastas AAFAN8Wg15, AAFAN10Wg15, AAFAN8Wg25 y AAFAN10Wg25 para todas las temperaturas de ensayo. En el caso de las pastas de AAFAN10Wg25 solo fue posible realizar este tipo de ensayo a partir de los 45 °C, ya que, a temperaturas inferiores presentan una viscosidad muy elevada que conlleva, a bajas velocidades, esfuerzos de cizalla superiores a los que es capaz de medir el equipo empleado.



#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

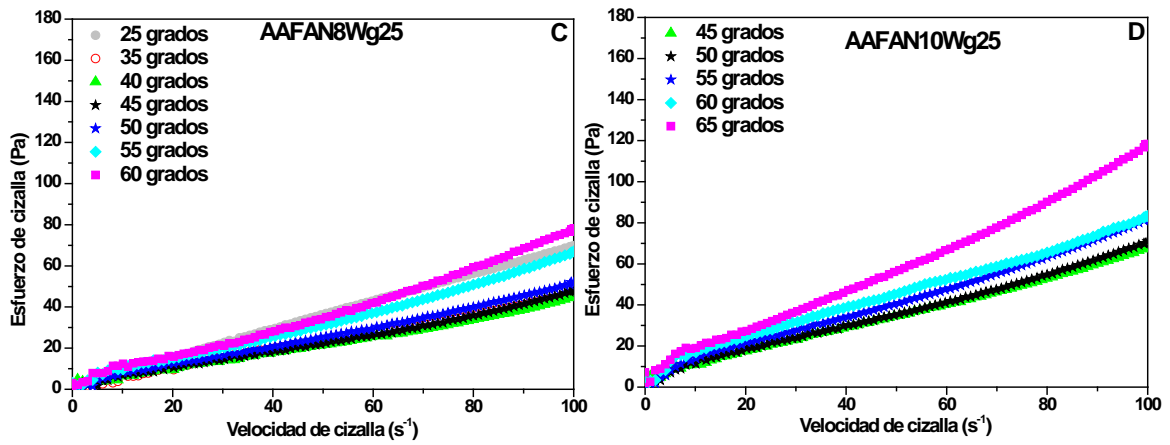


Figura 4.17. Curvas de flujo de las pastas de A) AAFAN8Wg15 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C, B) AAFAN10Wg15 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C, C) AAFAN8Wg25 T<sup>a</sup> 25 – 65 °C y D) AAFAN10Wg25 T<sup>a</sup> 45 – 65 °C

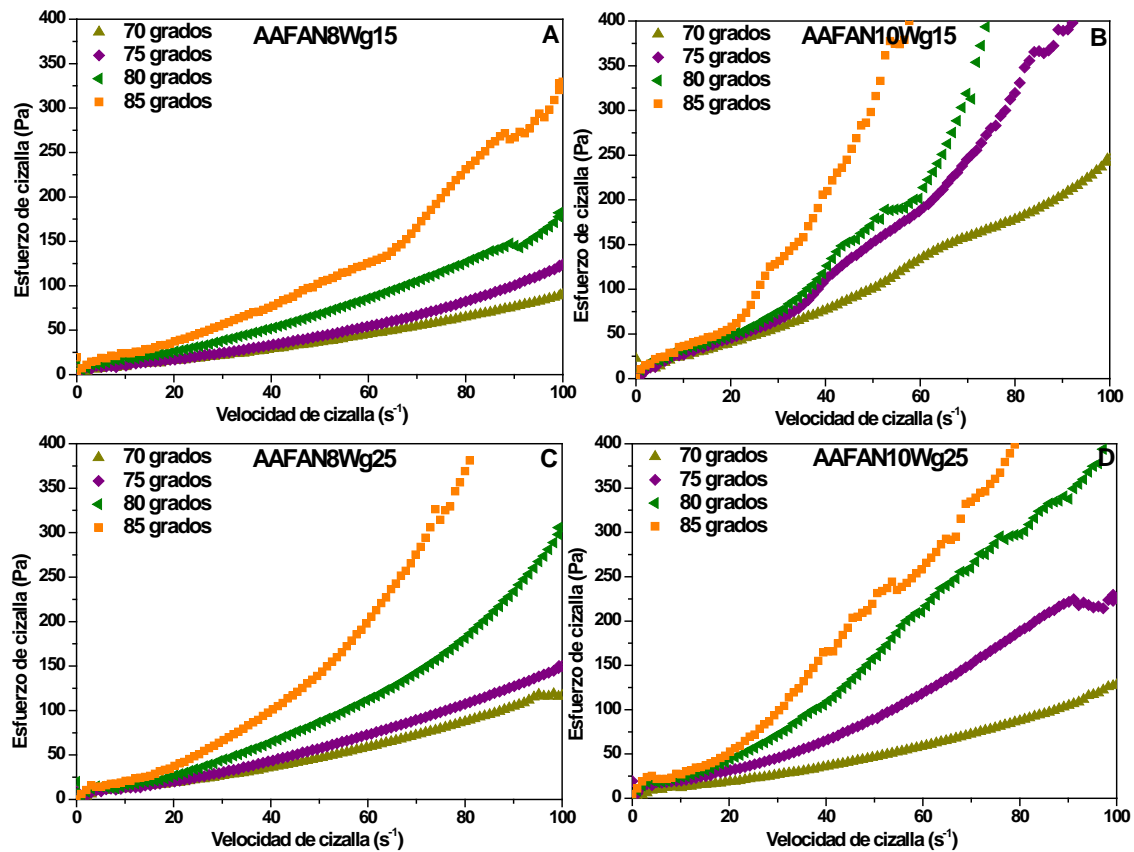


Figura 4.18. Curvas de flujo de las pastas de A) AAFAN8Wg15 T<sup>a</sup> 70 – 85 °C, B) AAFAN10Wg15 T<sup>a</sup> 70 – 85 °C, C) AAFAN8Wg25 T<sup>a</sup> 70 – 85 °C y D) AAFAN10Wg25 T<sup>a</sup> 70 – 85 °C

#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Al igual que en el caso anterior las pastas activadas a temperaturas  $\geq 70$  °C (Figura 4.18.) presentan un comportamiento reológico dilatante debido a la activación alcalina de las cenizas volantes.

En la Tabla 4.5. se incluyen las pendientes de las rectas a las que se ajustan las curvas de esfuerzo de cizalla frente a velocidad de las pastas ensayadas en el intervalo de temperaturas entre 25 y 65 °C.

Tabla 4.5. Pendientes de las rectas de esfuerzo frente a velocidad (AAFAN8Wg15, AAFAN8Wg25, AAFAN10Wg15 y AAFAN10Wg25)

| Temperatura | AAFAN8Wg15 | AAFAN10Wg15 | AAFAN8Wg25 | AAFAN10Wg25 |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 25 °C       | 0.97       | 2.77        | 0.68       | ---         |
| 35 °C       | 0.53       | 0.83        | 0.43       | ---         |
| 45 °C       | 0.49       | 0.91        | 0.41       | 0.61        |
| 50 °C       | 0.60       | 0.93        | 0.45       | 0.64        |
| 55 °C       | 0.62       | 1.12        | 0.49       | 0.71        |
| 60 °C       | 0.68       | 1.51        | 0.64       | 0.75        |
| 65 °C       | 0.88       | 1.88        | 0.78       | 1.11        |

A la vista de los valores de las pendientes de las rectas (Tabla 4.5.), de nuevo se puede observar que existen dos tendencias, o tipos de comportamiento, dependientes de la temperatura empleada. Entre 25 y 45 °C las pendientes de las rectas disminuyen con el aumento de la temperatura de ensayo, debido posiblemente al comportamiento pseudo-newtoniano de las pastas ya que no se produce reacción de activación alcalina. Sin embargo, a partir de 50 °C, se produce el aumento del valor de las pendientes con la temperatura, consecuencia de un comportamiento dilatante, a causa de la reacción de activación alcalina de las cenizas y la formación de productos de reacción.

El valor de las pendientes es dependiente de la concentración del activador y de la sustitución de waterglass; tal y como se observó anteriormente, aumentos en la concentración implican aumentos en el valor de la pendiente de las curvas. La incorporación de un 15% de waterglass conduce a curvas con mayores pendientes que las observadas al incorporar un 25% (Tabla 4.5.). La adición de altas cantidades de waterglass (25%) parece tener un efecto negativo en la formación de productos de reacción, en el tiempo de duración de este ensayo, ya que las pendientes de las curvas son incluso menores que las encontradas en las pastas sin waterglass (ver Tabla 4.4.).

Esto puede ser debido a la forma en la que se encuentran las especies de silicato incorporadas en la disolución en función de la sustitución de waterglass, así pues, al incorporar un 15% se encuentran en forma de monómeros y dímeros, especies que acortan el tiempo de formación de los productos de reacción. Mientras que, al incorporar porcentajes mayores (25%) el silicato se encuentra en forma de especies más polimerizadas (silicatos cíclicos) que retardan la disolución de la ceniza volante (Criado et al. 2008).

A través de estos ensayos se ha observado la gran influencia de la temperatura sobre las pastas de cenizas volantes activadas alcalinamente. A partir de este momento, el estudio de la reología de estos materiales se realizará empleando tres intervalos de temperaturas:

- ✂ Entre 25 y 50 °C, intervalo donde se ha observado un comportamiento pseudo-newtoniano de las pastas.
- ✂ Entre 55 y 65 °C, intervalo donde se produce la activación alcalina de las cenizas volantes con una intensidad moderada.
- ✂ Entre 70 y 85 °C, intervalo donde se produce una intensa reacción de activación alcalina.

#### 4.2.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 25 a 50 °C

##### 4.2.2.2.1. Influencia de la concentración del activador

En la Figura 4.19. se muestra la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante de  $100 \text{ s}^{-1}$  en las pastas de AAFA activadas con NaOH 8M y 10M con respecto al tiempo de ensayo y a las temperaturas de 25, 35, 45 y 50 °C.

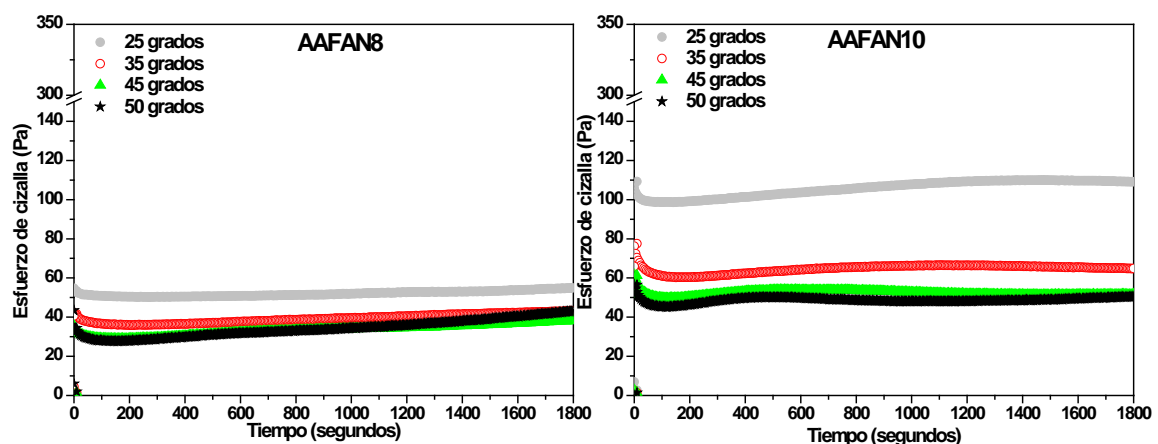


Figura 4.19. Evolución del esfuerzo de cizalla de AAFA NaOH8M y 10M a velocidad constante de  $100 \text{ s}^{-1}$

En términos generales, tal y como se queda reflejado en la Figura 4.19, se puede observar que:

- El incremento de la temperatura de ensayo en este intervalo de entre 25 y 50 °C implica la disminución del esfuerzo de las pastas.
- Un aumento en la concentración del activador implica un aumento en el esfuerzo de cizalla, independientemente de la temperatura de ensayo empleada.

Cuando aumenta la temperatura de ensayo de 25 °C a 50 °C se observa cómo, mientras no se produce la activación alcalina de las cenizas volantes, el esfuerzo de cizalla de las pastas de AAFA disminuye con respecto al encontrado a 25°C. Esto es debido a que, como se comentó anteriormente, la viscosidad de los fluidos depende de la temperatura, disminuyendose de acuerdo a la ley de Arrhenius (Ecuación 4.3.)

Estas pastas de AAFA, donde no se han producido aún reacciones de activación alcalina, presentan un esfuerzo de cizalla proporcional a la viscosidad de la disolución activadora; siendo aplicable, por lo tanto, la ley de Arrhenius.

Un comportamiento análogo fue observado por Romagnoli et al. (2014) al estudiar el efecto de la temperatura en la reología de pastas de AAFA entre 20 y 35 °C. Dichos autores comprobaron que un aumento de la temperatura de ensayo implicaba una disminución de la viscosidad de las pastas siempre y cuando no existieran interacciones físicas o químicas en las mismas. Estos autores demostraron, mediante medidas de esfuerzo de cizalla a velocidad constante ( $100 \text{ s}^{-1}$ ), la no existencia de interacciones a 35 °C al no producirse la reacción de activación alcalina hasta pasados los primeros 1500 segundos, demostrando así la dependencia de la viscosidad con la temperatura que siguen estas pastas de AAFA a bajas temperaturas de reacción.

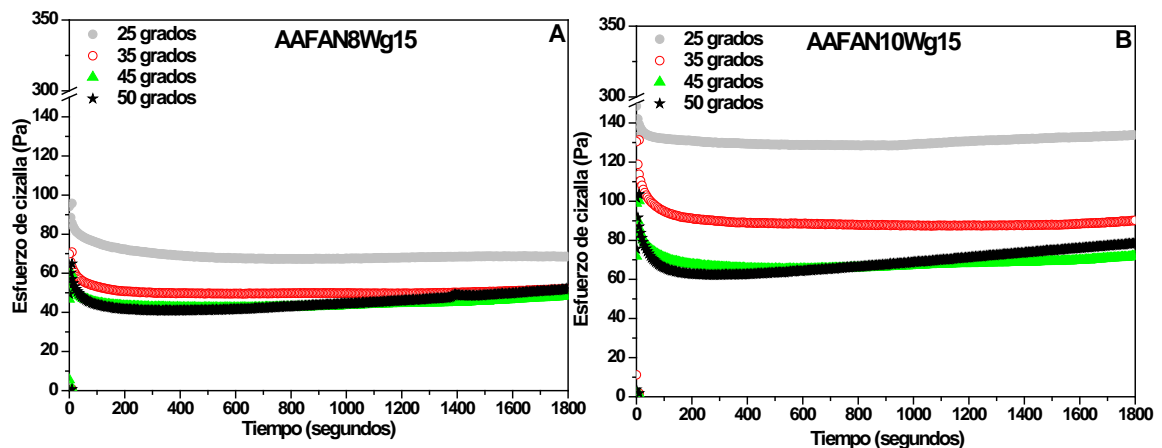
Al aumentar la concentración de la disolución aumenta, a su vez, el esfuerzo de cizalla de las pastas. Teniendo en cuenta que a estas temperaturas no se produce la activación alcalina de las cenizas volantes, los valores de esfuerzo de cizalla tienen una relación directa con la viscosidad de las muestras ensayadas, que depende a su vez, de la viscosidad de la propia disolución activadora, con valores de 6.4 para la NaOH 8M y de 11.0 para la NaOH 10M (ver Tabla 4.3.). Este hecho es especialmente relevante en las pastas ensayadas a 25 °C, donde la diferencia en el esfuerzo entre ambas pastas es de  $\approx 200\%$ .

Esto coincide con lo observado por Vance et al (2014), que concluyen que las propiedades reológicas de las pastas de AAFA activadas con NaOH o KOH(4 y 8M), a 25 °C, cuando no se forman productos de reacción, se ven influenciadas mayoritariamente por los cambios en la viscosidad de los activadores así como en la carga superficial de las partículas de ceniza volante.

Los resultados obtenidos a través de estos ensayos corroboran lo observado anteriormente; las pastas ensayadas a 25, 35 y 45 °C exhiben un valor de esfuerzo prácticamente constante durante todo el tiempo de ensayo ya que no se produce la activación alcalina de las cenizas, exhibiendo un comportamiento pseudo-newtoniano. Mientras que, al aumentar la temperatura de ensayo a 50 °C se puede observar cómo, a partir de aproximadamente 1000 segundos, se produce un ligero aumento del esfuerzo, producido por el comienzo de interacciones físico-químicas y la formación de los primeros productos de reacción.

##### 4.2.2.2. Influencia de la incorporación de waterglass

Para estudiar la influencia de la incorporación de un 15 y un 25% de waterglass en las pastas de AAFA se estudió la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) en estas pastas activadas con NaOH 8M y 10M con respecto al tiempo de ensayo y a las temperaturas de 25, 35, 45 y 50 °C (Figura 4.20.).



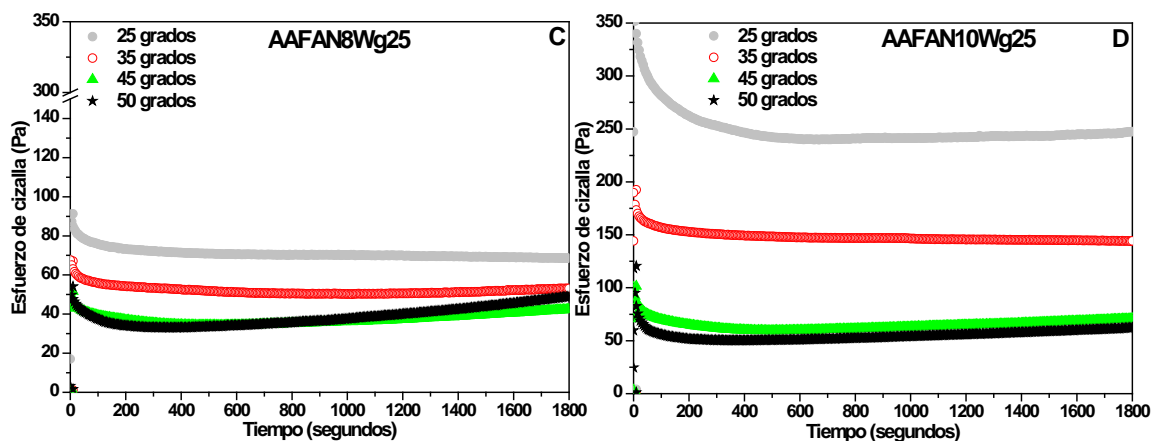


Figura 4.20. Evolución del esfuerzo de cizalla entre 25 y 50°C, A) AAFAN8Wg15, B) AAFAN10Wg15, C) AAFAN8Wg25 y D) AAFAN10Wg25

A través del estudio comparativo de las Figuras 4.19 y 4.20. se puede extraer que:

- La incorporación de un 15% y un 25% de waterglass, implica el aumento del esfuerzo de cizalla de las pastas de AAFA, siendo más acusado cuando se emplean las mayores concentraciones del activador (8 o 10M de NaOH).

Esto es debido, fundamentalmente, a que la incorporación de waterglass en las disoluciones activadoras conduce al aumento de la viscosidad de las mismas (ver Tabla 4.3.). Tal y como se comentó anteriormente, no se producen reacciones de activación alcalina en estas pastas, por lo que el esfuerzo de cizalla se relaciona directamente con la viscosidad.

El aumento de la concentración de NaOH de 8M a 10M conduce también a incrementos en el esfuerzo de las pastas, siendo más acusado al emplear NaOH 10M con la mayor sustitución de silicato sódico (25%), probablemente debido a que al aumentar la concentración iónica en el medio aumentan también las interacciones ion – ion e ion – dipolo, incrementándose así la viscosidad de las mezclas.

El comportamiento reológico de estas pastas es similar al encontrado en las que no contienen waterglass (ver Figura 4.19.), es decir, se observan esfuerzos de cizalla prácticamente constantes durante todo el tiempo de ensayo, que disminuyen al aumentar la temperatura de ensayo. Así mismo, cuando se emplea la temperatura de ensayo de 50 °C se detectan también, a partir de los 1000 segundos, ligeros aumentos del esfuerzo en todas las pastas, a excepción de la AAFAN10Wg25, probablemente asociados a la formación de productos de reacción.

La clave del comportamiento observado en estas pastas a bajas temperaturas es el hecho de que no se produzca la activación de las cenizas volantes. La evolución del esfuerzo de cizalla es



dependiente de la propia disolución activadora, o interacciones disolución-partícula de ceniza. Cambios en la viscosidad, ya sean debidos a incrementos en la concentración o a la incorporación de waterglass tienen un efecto directo en la reología de las pastas. Por otra parte, el aumento de la temperatura de ensayo provoca la disminución de la viscosidad, conduciendo a la reducción del esfuerzo.

#### 4.2.2.3. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 55 a 65 °C

##### 4.2.2.3.1. Influencia de la concentración del activador

En la Figura 4.21. se muestra la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante en las pastas de AAFA activadas con NaOH 8M y 10M con respecto al tiempo de ensayo, a las temperaturas de 55, 60 y 65 °C.

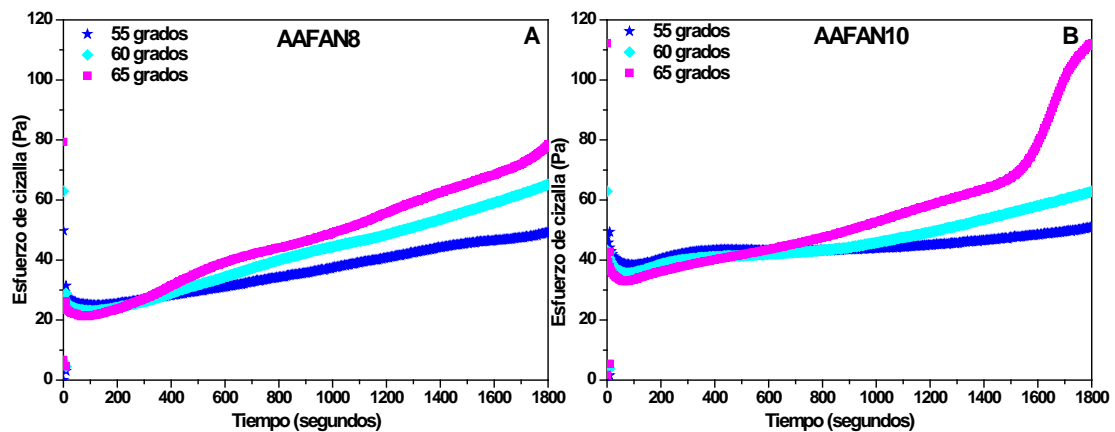


Figura 4.21. Evolución del esfuerzo de cizalla con respecto al tiempo, A) AAFAN8 y B) AAFAN10

El cambio fundamental entre las pastas ensayadas en el intervalo de temperaturas de 25 a 50 °C y éstas es que, en este intervalo ya se produce la activación alcalina de las cenizas volantes. Así pues, solamente en los primeros segundos de ensayo, donde no se han producido aún las reacciones de activación alcalina, las pastas se ven influenciadas por los aumentos de temperatura, es decir, siguen la ley de Arrhenius y por lo tanto al aumentar la temperatura de 55 a 65 °C disminuyen los valores de esfuerzos. Posteriormente, el esfuerzo de cizalla aumenta debido a la formación de productos de reacción.

Al igual que en los casos anteriores, se puede observar que, independientemente de la temperatura de ensayo, el aumento en la concentración del activador implica un aumento en el esfuerzo de cizalla. Esto concuerda con lo observado por Fernández-Jiménez y Palomo (2005a), dichos autores estudiaron el efecto de los activadores alcalinos en la resistencia de morteros de AAFA, encontrando que un aumento en la concentración del activador llevaba asociado un

aumento en la resistencia de los morteros, debido a la formación de mayor cantidad de productos de reacción, que, en nuestro caso, provoca un aumento del esfuerzo de las pastas.

En la pasta AAFAN10 a 65 °C se observa a partir de 1500 segundos un aumento brusco del esfuerzo de cizalla, que puede ser debida a la rápida precipitación de partículas coloidales precursoras de un gel inicial metaestable de aluminosilicatos rico en aluminio, denominado Gel 1, formado gracias a la interacción de los monómeros de silicato y aluminatos ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ), provenientes de la disolución de la ceniza volante (Fernández-Jiménez et al. (2006b) y Criado et al. 2009). Esta señal no se observa en la pasta AAFAN8 debido a que la concentración de grupos  $\text{OH}^-$  en la disolución activadora (ver Tabla 4.3.) puede no ser lo suficientemente elevada para promover la disolución de la ceniza a esta temperatura en el tiempo de duración del ensayo.

4.2.2.3.2. Influencia de la incorporación de waterglass

La evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas de AAFA que incorporan un 15 y un 25% de waterglass se muestra en la Figura 4.22.

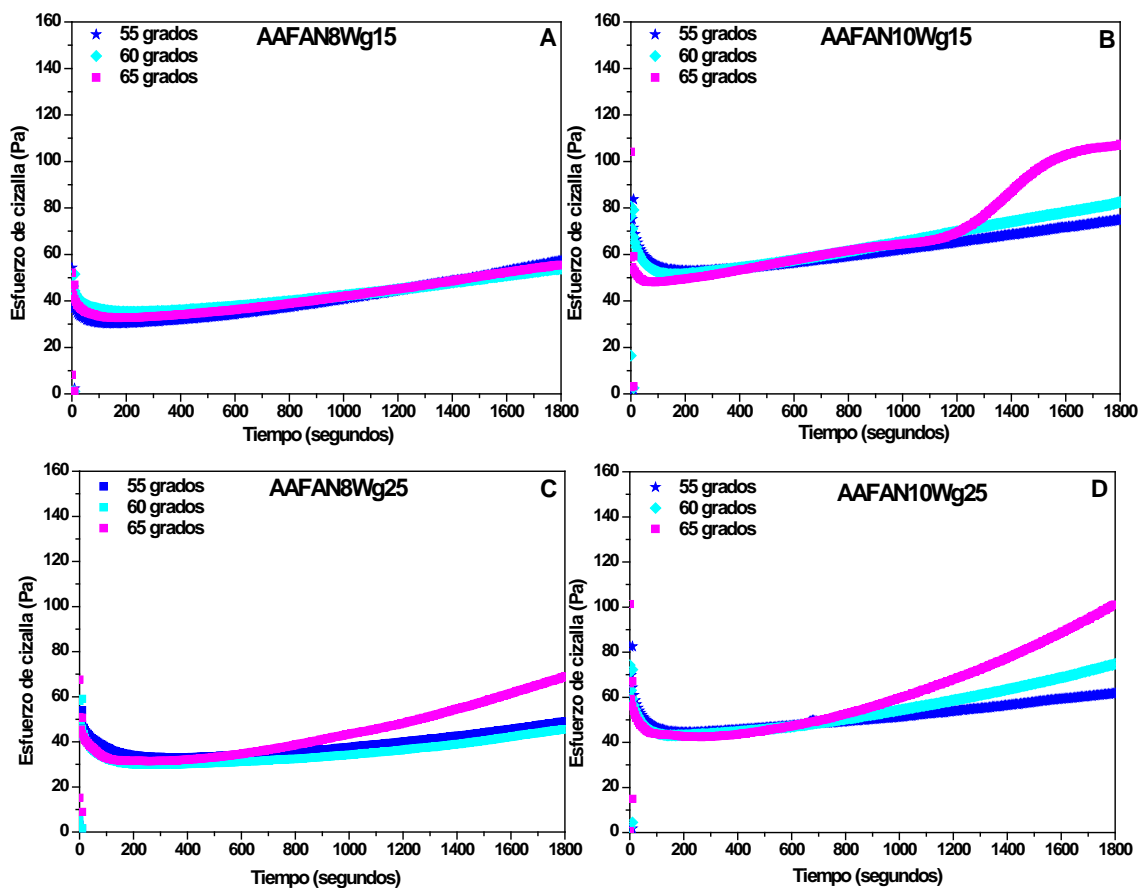


Figura 4.22. Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo, en el intervalo de temperaturas de 55 °C a 65 °C, A) AAFAN8Wg15, B) AAFAN10Wg15, C) AAFAN8Wg25 y D) AAFAN10Wg25

En el intervalo de temperaturas de entre 55 y 65 °C, la incorporación de waterglass en las pastas de AAFA implica, de nuevo, un aumento del esfuerzo de cizalla para ambas concentraciones. Así mismo, el aumento de la concentración del activador implica un ligero aumento del esfuerzo de cizalla de las pastas, independientemente del porcentaje de waterglass sustituido en la disolución activadora, debido a la viscosidad de la propia disolución (ver Tabla 4.3.).

Cuando se incorpora un 15% de waterglass en la disolución activadora (Figura 4.22 A) y B)), el aumento del esfuerzo de cizalla en las pastas con la temperatura es inferior al observado en las pastas sin waterglass (Figura 4.21.), debido, probablemente a la disminución en la concentración de grupos OH<sup>-</sup> que provoca la incorporación de waterglass (ver Tabla 4.3.), que conduce a una menor disolución de la ceniza volante y por lo tanto a la menor formación de productos de reacción.

En la pasta AAFAN10Wg15 se observa de nuevo un aumento brusco del esfuerzo de cizalla, asociado a la formación de un gel inicial de aluminosilicatos, a tiempos menores (a partir de 1200 segundos) que en las pastas que no incorporan waterglass (Figura 4.22.B). El adelanto en la aparición de esta señal puede ser debido a la presencia de silicatos solubles (provenientes del waterglass) que aceleran la formación del gel.

Al incorporar un 25% de waterglass en la disolución activadora (Figura 4.22. C) y D)) se observa de nuevo que a partir de  $\approx 800$  segundos de reacción se produce el incremento de los esfuerzos de cizalla de las pastas, siendo más acusados al aumentar la temperatura de ensayo. Pero, en ninguno de los casos se detectan ascensos bruscos de los esfuerzos de cizalla observados en las pastas de AAFAN10 y AAFAN10Wg15.

Las diferencias en el comportamiento reológico de las pastas al emplear un 15 o un 25% de waterglass, encontradas a través de este estudio del esfuerzo de cizalla, son debidas a que, en estos sistemas, y tal y como se indica en el Capítulo 1 de la presente Tesis Doctoral, la relación SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O al incorporar silicato sódico (waterglass) afecta al grado de polimerización de los silicatos del activador, de forma que el aumento en dicha relación, lleva asociado un aumento de la polimerización (Criado et al. 2005a y 2009); y por lo tanto menor reactividad del activador.

De forma análoga, el grado de polimerización de las especies de silicato afecta a la formación de los productos de reacción, la presencia de monómeros y dímeros acorta el tiempo de formación, mientras que, la presencia de especies más polimerizadas (silicatos cíclicos) retarda la disolución de la ceniza volante (Criado et al. 2008).

Por lo que es muy importante no solo la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sino también la cantidad total de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  en la disolución. Es decir, en las disoluciones activadoras tiene que existir un equilibrio entre la concentración de  $\text{NaOH}$  y el  $\text{Wg}$  para mantener el pH óptimo y el nivel de  $\text{Si}^{4+}$  necesario para favorecer la formación de estructuras cementantes (Fernández-Jiménez y Palomo 2005a). Estos autores estudiaron cómo afectaban dichos factores a la composición y microestructura de las pastas de AAFA, encontrando que con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 0.118 y una relación  $L/S = 0.4$  se obtienen las mayores resistencias mecánicas, debidas a un gel mejor formado y más condensado.

En nuestro caso, la pasta AAFAN10Wg15 tiene la misma relación  $L/S$  que la estudiada por dichos autores, y una relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 0.13, muy aproximada a la indicada por Fernández-Jiménez y Palomo. Es por ello que en estas pastas que incorporan waterglass se observa, a temperaturas relativamente bajas, la formación de un gel que se interpreta que es el de aluminosilicatos.

En este intervalo de temperaturas, donde sí se produce la activación alcalina de las cenizas volantes, cobran peso en la evolución del esfuerzo de cizalla, factores tales como la concentración de la disolución activadora y la incorporación de waterglass. Evidentemente, el aumento de la temperatura sigue siendo un factor determinante, favoreciendo la disolución de la ceniza de partida e incrementando el efecto de las disoluciones activadoras.

4.2.2.4. Evolución del esfuerzo de cizalla en el rango de temperaturas de 70 a 85 °C

4.2.2.4.1. Influencia de la concentración del activador

En la Figura 4.23. se muestra la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante de  $100 \text{ s}^{-1}$  de las pastas de AAFAN8 y AAFAN10 en el rango de temperaturas de entre 70 y 85 °C.

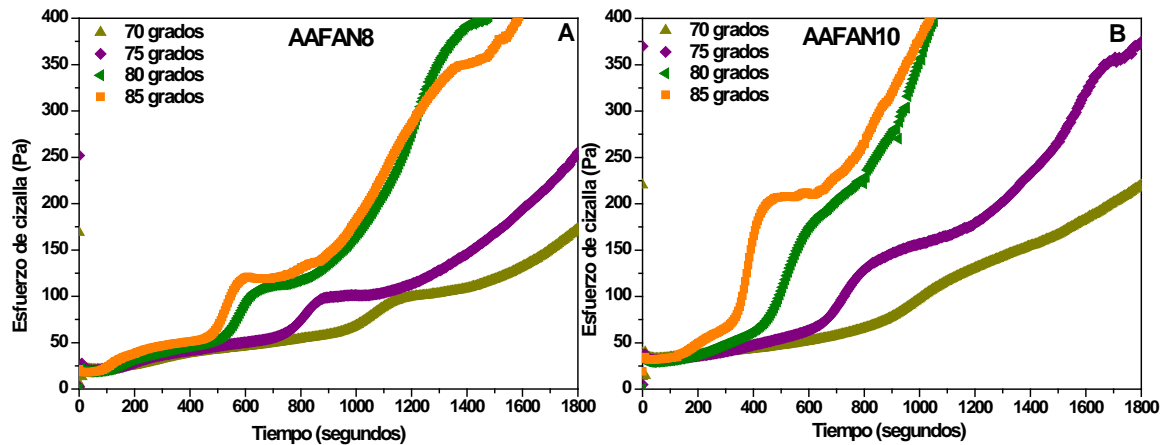


Figura 4.23. Evolución del esfuerzo de cizalla a  $100 \text{ s}^{-1}$  (70 °C – 85 °C), A) AAFAN8 y B) AAFAN10

Tal y como se puede extraer de la Figura 4.23. el aumento en la concentración del activador, a cualquiera de las temperaturas de ensayo, implica un incremento del esfuerzo de cizalla de las pastas.

El comportamiento reológico de todas estas pastas es claramente distinto al observado anteriormente a temperaturas inferiores. En este caso, independientemente de la concentración del activador, el esfuerzo de cizalla de las pastas aumenta de forma exponencial con el tiempo de ensayo, debido a la intensa reacción de activación alcalina que se produce a estas temperaturas. Es decir, se promueve una mayor disolución de la ceniza volante, que conlleva una mayor y más rápida formación de productos de reacción.

El aumento de la temperatura conduce, por una parte, al incremento del esfuerzo de cizalla y por otra a aumentar la intensidad con la que se produce el propio incremento del esfuerzo.

En todas las pastas estudiadas se detecta la presencia de un hombro, cuyo tiempo de aparición varía en función de la temperatura y de la disolución activadora empleada. Esta señal de aumento en el esfuerzo de cizalla puede ser debida, como se ha comentado anteriormente, a la rápida precipitación de un gel inicial metaestable de aluminosilicatos rico en aluminio (Gel 1).

El aumento de la temperatura de ensayo promueve una mayor disolución de la ceniza y la aparición de ese hombro a tiempos más cortos y con una menor concentración de la disolución.

En estas pastas de AAFA se produce una ligera disminución del esfuerzo de cizalla tras la aparición de la señal asociada al gel inicial de aluminosilicatos pero tal y como se puede observar en la Figura 4.23. el esfuerzo de cizalla continúa aumentando progresivamente, aunque se mantenga la agitación de las pastas. Este doble efecto puede ser debido a que en este caso no se produzca la destrucción del gel inicial sino que siga evolucionando. En las pastas de AAS se forma a tiempos cortos un gel C-S-H primario, dicho gel tiene una estructura lineal, mientras que, en las pastas de AAFA se forma un gel inicial de aluminosilicatos con una estructura tridimensional (Fernández-Jiménez et al. (2006b)) mucho más resistente que el gel C-S-H primario, es por esto que con la continua agitación de las pastas no es posible su destrucción.

4.2.2.4.2. Influencia de la incorporación de waterglass

En la Figura 4.24. se muestra la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante de  $100 \text{ s}^{-1}$  de las pastas que incorporan un 15% y un 25% de waterglass.

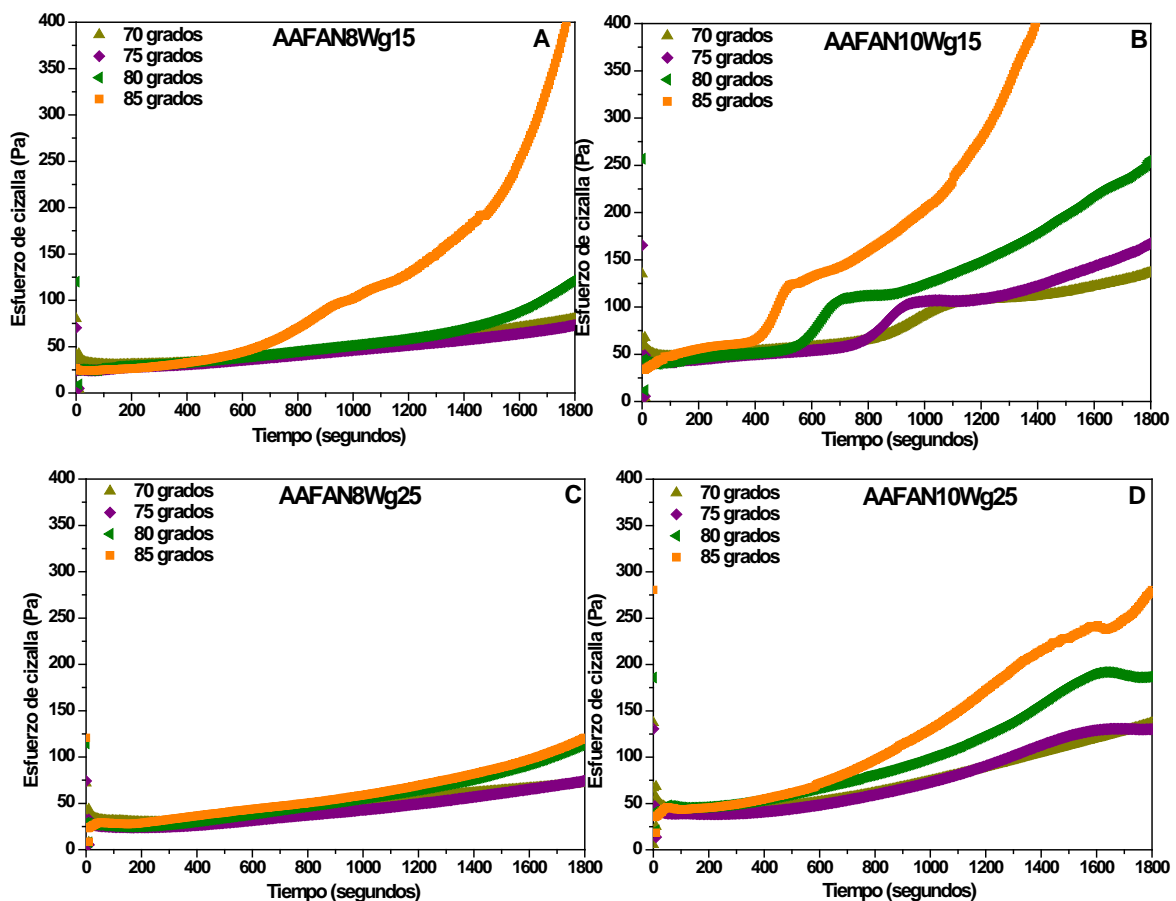


Figura 4.24. Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo, en el intervalo de temperaturas de 70 °C a 85 °C, A) AAFAN8Wg15, B) AAFAN10Wg15, C) AAFAN8Wg25 y D) AAFAN10Wg25

De forma general, la incorporación de waterglass (15 y 25%) en las pastas de AAFA tiene un efecto fluidificante, ya que solo alcanzan los valores de esfuerzo de cizalla límite del equipo, de 400 Pa, en los 30 minutos de ensayo las pastas que contienen un 15% y ensayadas a 85 °C. Las pastas sin waterglass (ver Figura 4.23.) alcanzan este valor límite desde los 80 °C y en un menor tiempo de ensayo. Esto es debido, como se comentó anteriormente, a la menor disolución de la ceniza volante provocado por la menor concentración de grupos  $\text{OH}^-$  que contienen estas disoluciones con waterglass (ver Tabla 4.3.).

Al incorporar un 15% de waterglass en la disolución activadora (Figura 4.24 A) y B)), el comportamiento reológico de las pastas es claramente diferente en función de la concentración de la disolución. En las pastas AAFAN8Wg15 solo se observan incrementos importantes del esfuerzo de cizalla en las pastas ensayadas a 85 °C, mientras que en las pastas AAFAN10Wg15 se detectan, al igual que en las pastas sin waterglass, ascensos del esfuerzo de cizalla intensos a todas las temperaturas de ensayo, con hombros que podrían deberse a la formación de geles de aluminosilicatos.

En las pastas preparadas con un 25% de waterglass (Figura 4.24. C) y D)) se observa un comportamiento análogo al anterior, es decir, en las pastas de AAFAN8Wg25 el incremento en el esfuerzo de cizalla con el tiempo es muy leve, aumentando en intensidad con la temperatura de ensayo, mientras que, en las pastas de AAFAN10Wg25 se detectan mayores esfuerzos de cizalla que incluyen también la formación de hombros, aunque mucho menos intensos que en las pastas con un 15% de waterglass.

El efecto de la incorporación de waterglass a las disoluciones activadoras es el mismo que a temperaturas inferiores, pero se observa de una forma mucho más marcada al aumentar la temperatura de ensayo.

##### 4.2.2.4.3. Estudio de las señales de las curvas de esfuerzo de cizalla frente a velocidad

Con el fin de estudiar en profundidad estas señales, se ha realizado la primera derivada de las curvas de esfuerzo, para así revelar los picos que aparecen como hombros en la curva original. Los máximos y los mínimos de la primera derivada se corresponden con los puntos de cambio de pendiente de la curva, lo que nos permite distinguir con mayor facilidad donde empiezan y terminan las señales. Seguidamente las primeras derivadas han sido normalizadas entre 0 y 1 para poder hacer comparables los datos (Figura 4.25.).

#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En el caso de las pastas de AAFAN10Wg25 no se realizó este análisis debido a que al derivar las curvas de esfuerzo de cizalla, las señales no quedaban lo suficientemente definidas como para permitir un análisis coherente de las mismas.

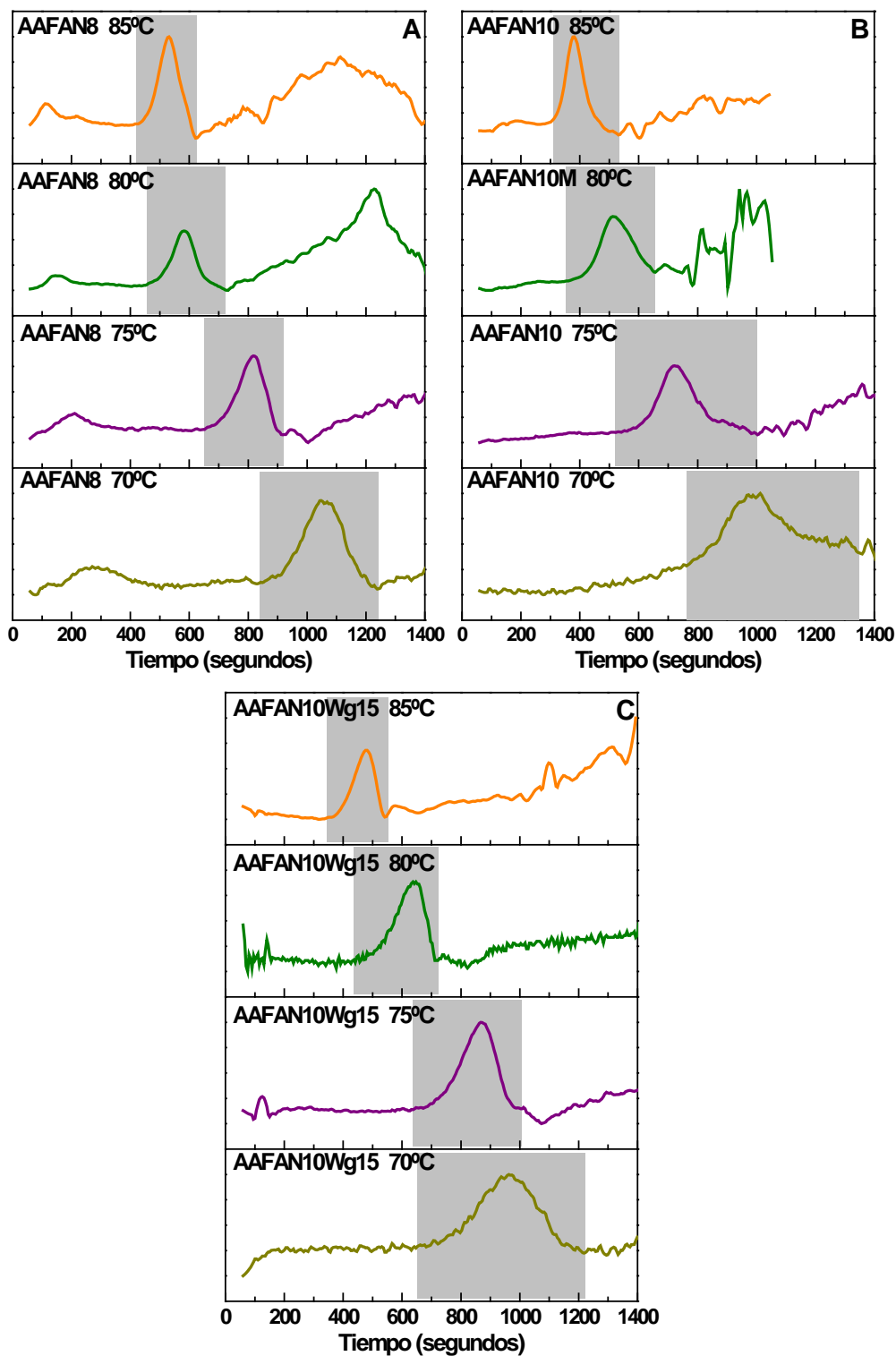


Figura 4.25. Derivada de la evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo, A) AAFAN8 y B) AAFAN10 y C) AAFAN10Wg15



#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Por otra parte, se ha empleado la segunda derivada de las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla para determinar la localización exacta de los máximos de la señal. En la Figura 4.26. se incluye un ejemplo de una de las curvas (AAFAN10Wg15) y su correspondencia con la segunda derivada. En la Tabla 4.6. se presentan los tiempos de inicio, los máximos y los tiempos de finalización así como la duración de la señal.

Tabla 4.6. Tiempos de inicio, máximo y finalización de las señales de las pastas

| Muestra     | Temperatura (°C) | Tiempo inicio (s) | Máximo (s) | Tiempo fin (s) | Duración (s) |
|-------------|------------------|-------------------|------------|----------------|--------------|
| AAFAN8      | 70               | 832               | 1123       | 1243           | 411          |
|             | 75               | 637               | 872        | 918            | 281          |
|             | 80               | 441               | 617        | 727            | 286          |
|             | 85               | 426               | 557        | 627            | 201          |
| AAFAN10     | 70               | 727               | 1038       | 1264           | 537          |
|             | 75               | 557               | 782        | 877            | 320          |
|             | 80               | 381               | 587        | 657            | 276          |
|             | 85               | 296               | 406        | 501            | 205          |
| AAFAN10Wg15 | 70               | 727               | 1098       | 1218           | 491          |
|             | 75               | 687               | 928        | 993            | 306          |
|             | 80               | 461               | 687        | 722            | 261          |
|             | 85               | 356               | 517        | 547            | 191          |

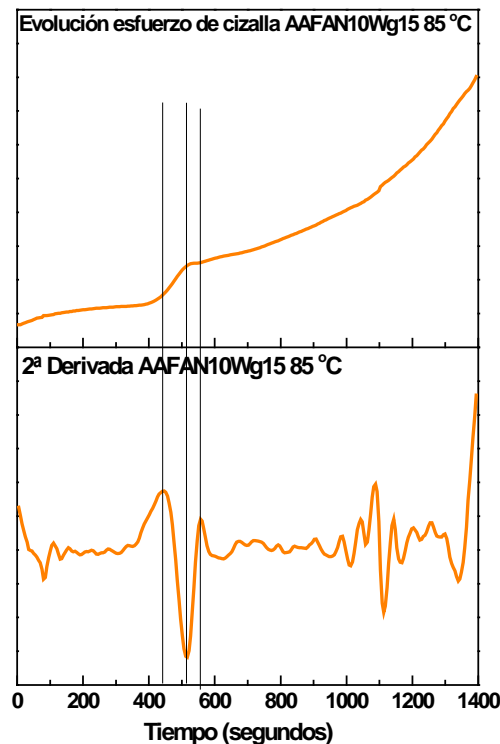


Figura 4.26. Ejemplo de correspondencia de la curva de esfuerzo de cizalla con su segunda derivada (AAFAN10Wg15 a 85 °C)

A partir de la Figura 4.25. y de los datos extraídos en la Tabla 4.6. se puede determinar la influencia de la concentración de la disolución activadora. El aumento en la concentración implica, a su vez, el adelanto de la señal del gel, debido a la mayor disolución de la ceniza volante al aumentar la concentración de grupos OH<sup>-</sup>.

Tal y como se puede extraer de la Figura 4.25. y de la Tabla 4.6., el aumento de la temperatura de ensayo de 70 °C a 85 °C implica el adelanto en la formación de la señal del gel de aluminosilicatos, independientemente de la concentración de la disolución activadora y de la presencia de silicatos solubles. Esto es debido a que la temperatura promueve tanto la disolución de la ceniza volante de partida como la interacción posterior de las partículas para formar el gel.

En las pastas que incorporan waterglass los tiempos de inicio de la señal asociada al gel de aluminosilicatos son más largos que en las pastas activadas con NaOH 10M, probablemente debido a que, como se ha comentado anteriormente, la incorporación de waterglass implica una menor concentración de OH<sup>-</sup>, y por lo tanto una menor disolución de la ceniza volante.

Con el aumento de la temperatura de ensayo se produce el adelanto en la formación de la señal, ya que se promueve tanto la disolución de la ceniza como los choques entre partículas para formar compuestos de activación.

En la Figura 4.27. se representan los tiempos de aparición del máximo de las señales a cada temperatura.

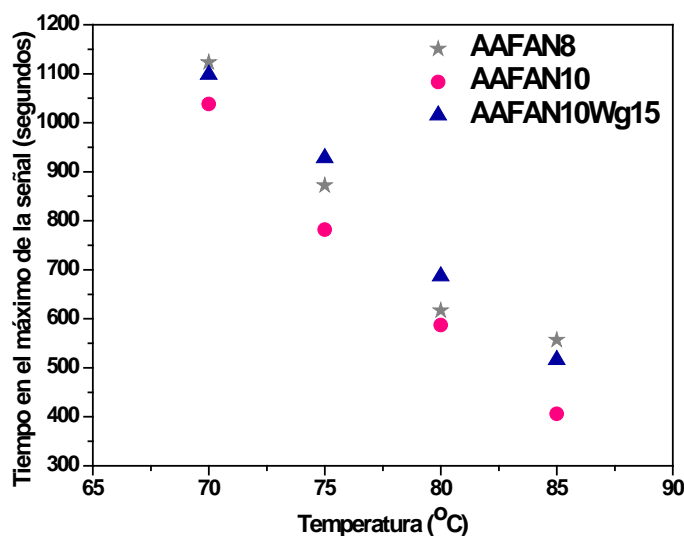


Figura 4.27. Tiempo de aparición del máximo de las señales en función de la temperatura

Los tiempos en el máximo de las señales se ajustan a rectas(ver Tabla 4.7.), cuyos valores de pendiente y ordenada en el origen son muy similares, lo que indica que el parámetro que condiciona en mayor medida el tiempo en el máximo de la señal es la temperatura, por encima de la concentración de la disolución activadora o la sustitución de waterglass.

Tabla 4.7. Ajustes lineales de las curvas de aparición del máximo

| Muestra     | Recta                  | R <sup>2</sup> |
|-------------|------------------------|----------------|
| AAFAN8      | $y = -39.06x + 3819.4$ | 0.945          |
| AFAN10      | $y = -41.82x + 3944.3$ | 0.993          |
| AAFAN10Wg15 | $y = -39.74x + 3887.1$ | 0.995          |

#### 4.2.2.5. Determinación de los parámetros reológicos

La determinación de los parámetros reológicos se ha realizado sobre una temperatura representativa de cada rango determinado en el Apartado 4.2.2.1., 25, 65 y 85 °C.

##### 4.2.2.5.1. Influencia de la concentración del activador a cada temperatura

En la Figura 4.28. se presentan a modo de ejemplo, las curvas de esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de cizalla de las pastas de AAFAN8 y AAFAN10 a las tres temperaturas seleccionadas de ensayo.

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 4.28., se pueden observar tres comportamientos claramente diferentes en función de la temperatura de ensayo.

A través del estudio de los ciclos de histéresis obtenidos en las pastas ensayadas a 25 °C, se corrobora el hecho de que estas pastas, activadas a bajas temperaturas, presentan un comportamiento reológico de tipo pseudo-newtoniano. El punto de corte de la recta con el eje de ordenadas, y que se correspondería con el valor del esfuerzo umbral de cizalla, tiende a cero, mostrando un tipo de comportamiento más próximo al Newtoniano que a modelos reológicos sencillos como es el modelo de Bingham. Esto está de acuerdo con lo observado por Vance K. et al. (2014) que indicaron un comportamiento de tipo pseudo-newtoniano en pastas de AAFA activadas con NaOH y KOH, especialmente al incorporar waterglass a la disolución.

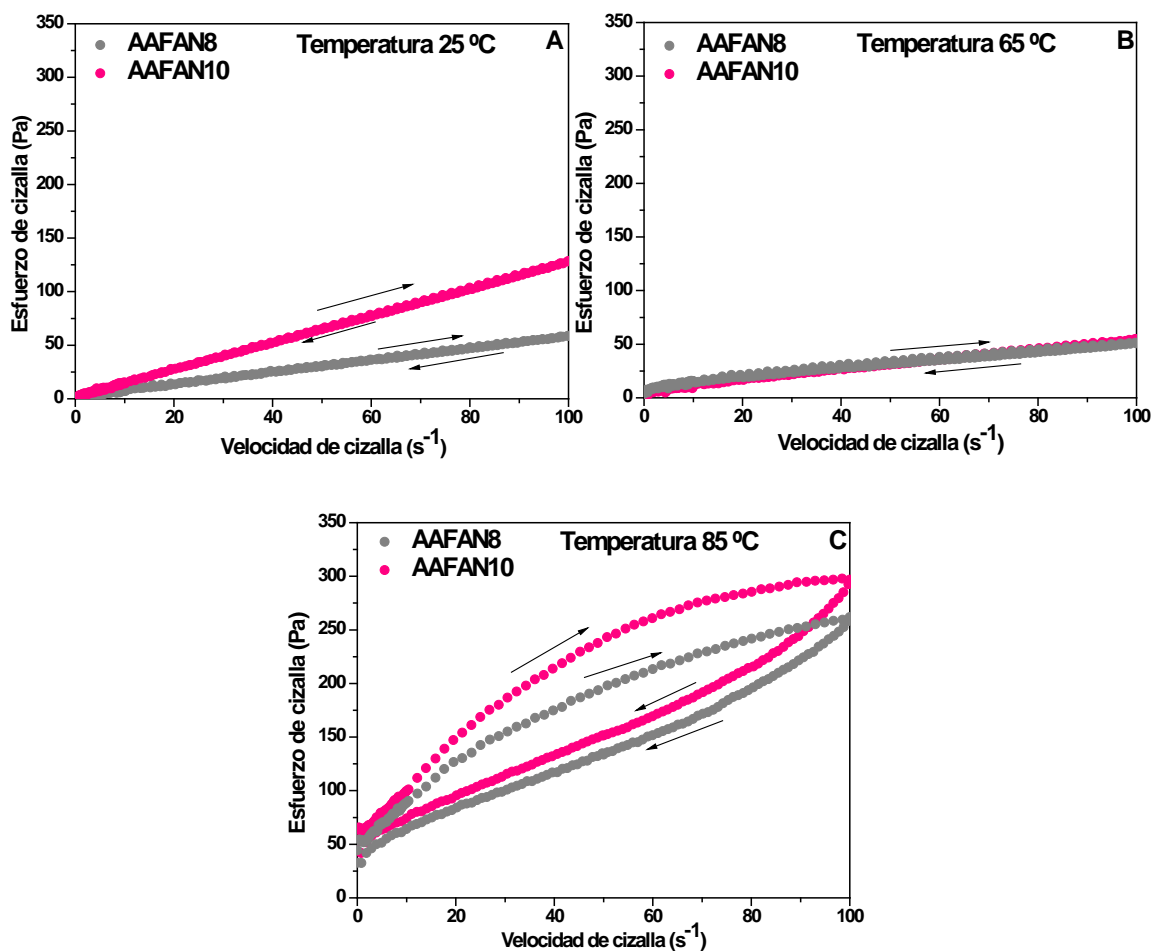


Figura 4.28. Ciclos de histéresis de las pastas, A) AAFAN8 y AAFAN10 a 25 °C, B) AAFAN8 y AAFAN10 a 65 °C y C) AAFAN8 y AAFAN10 a 85 °C

Por otra parte, cuanto mayor es la concentración del activador mayor es el esfuerzo de cizalla. Como era de esperar, un aumento de la velocidad de cizalla implica a su vez el aumento del esfuerzo. Esto es debido, como se ha comentado anteriormente, a que a esta temperatura el esfuerzo está íntimamente relacionado con la disolución activadora y más concretamente con su viscosidad (ver Tabla 4.3.), ya que no se está produciendo reacción de activación alcalina.

#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En los sistemas ensayados a 65 °C (Figura 4.28. B) se puede observar cómo, independientemente de la concentración del activador, los ciclos de histéresis prácticamente se superponen y los valores de disminución de la velocidad conforman una línea recta que se ajusta al modelo de Bingham (Ecuación 4.1).

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

Sin embargo en las pastas a 85 °C (Figura 4.28.C), se observa que los valores de disminución de la velocidad no conforman una línea recta, y el comportamiento se ajusta al modelo de Herschel-Bulkley (Ecuación 4.2).

$$\tau = \tau_0 + \alpha \dot{\gamma}^b \quad \text{Ecuación 4.2.}$$

En las pastas cuyo comportamiento se asemeja a Bingham podemos analizar tanto la viscosidad plástica como el esfuerzo umbral de cizalla, sin embargo en aquellas que se ajustan al modelo de Herschel-Bulkley no es posible extraer los valores de viscosidad aparente, puesto que cambia con la velocidad. Por lo tanto, para poder realizar un estudio comparativo de las dos temperaturas (65 y 85 °C) se han determinado los valores de esfuerzo umbral de cizalla para las pastas en los ocho ciclos de ensayo. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.29. Los valores a 25 °C se han obviado puesto que para todas las pastas el valor obtenido fue de cero, al tratarse de un comportamiento pseudo-newtoniano.

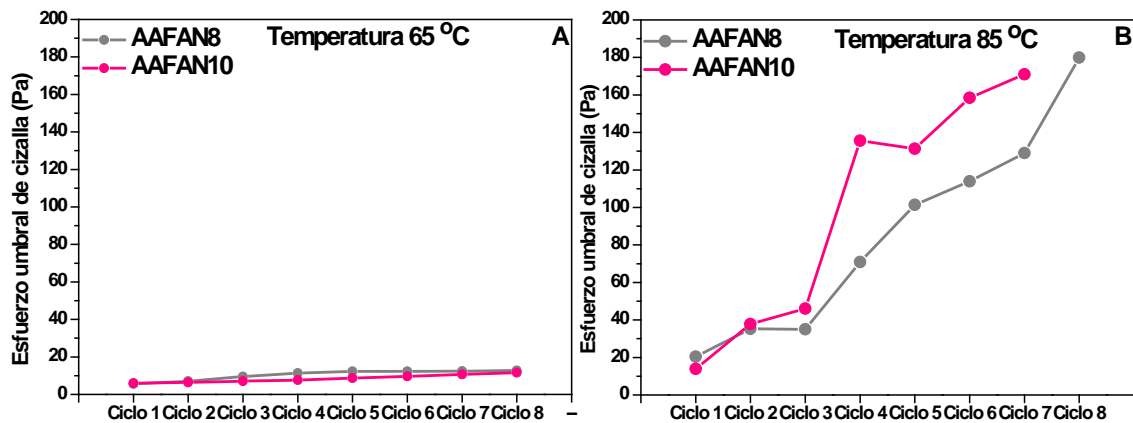


Figura 4.29. Evolución del esfuerzo umbral de cizalla en los ciclos de ensayo; A) 65 °C y B) 85 °C

En las pastas activadas a 65 °C, independientemente de la concentración del activador, se observa un comportamiento semejante: el esfuerzo umbral de cizalla es prácticamente lineal durante todo el ensayo. Esto coincide con lo observado anteriormente en la Figura 4.28., ya que estas pastas presentaban ciclos de histéresis prácticamente superpuestos así como un comportamiento reológico de tipo Bingham.

Por el contrario, las pastas ensayadas a 85 °C presentan esfuerzos umbrales crecientes conforme transcurren los ciclos de ensayo, siendo más intenso el aumento en el esfuerzo al emplear la disolución de NaOH 10M. Esto es debido, como se ha explicado anteriormente, a la intensa reacción de activación alcalina que se produce a esta temperatura ya que el esfuerzo umbral de cizalla se relaciona directamente con la unión y cohesión entre los flóculos, en este caso, la activación de las cenizas volantes implica una mayor unión entre dichos flóculos.

A través de estos ensayos se detectan también las señales asociadas a la formación del gel primario de aluminosilicatos, entre los ciclos 3 y 7 en AAFAN8 y 3 y 5 en AAFAN10 (ver Figura 4.29.B), es decir, se observa la formación del Gel 1 en un tiempo de  $\approx 800$  segundos en ambas pastas y su desaparición a  $\approx 1800$  y  $\approx 1300$  segundos respectivamente. Esto nos indica que la formación del gel de aluminosilicatos no solo está condicionada por la temperatura de ensayo sino que la continua agitación de la pasta también ejerce una gran influencia adelantándose la formación del mismo.

4.2.2.5.2. Influencia de la incorporación de waterglass a cada temperatura

Un ejemplo de las curvas de esfuerzo de cizalla frente a la velocidad en las pastas que incorporan un 15 y un 25% de waterglass se muestra en la Figura 4.30.

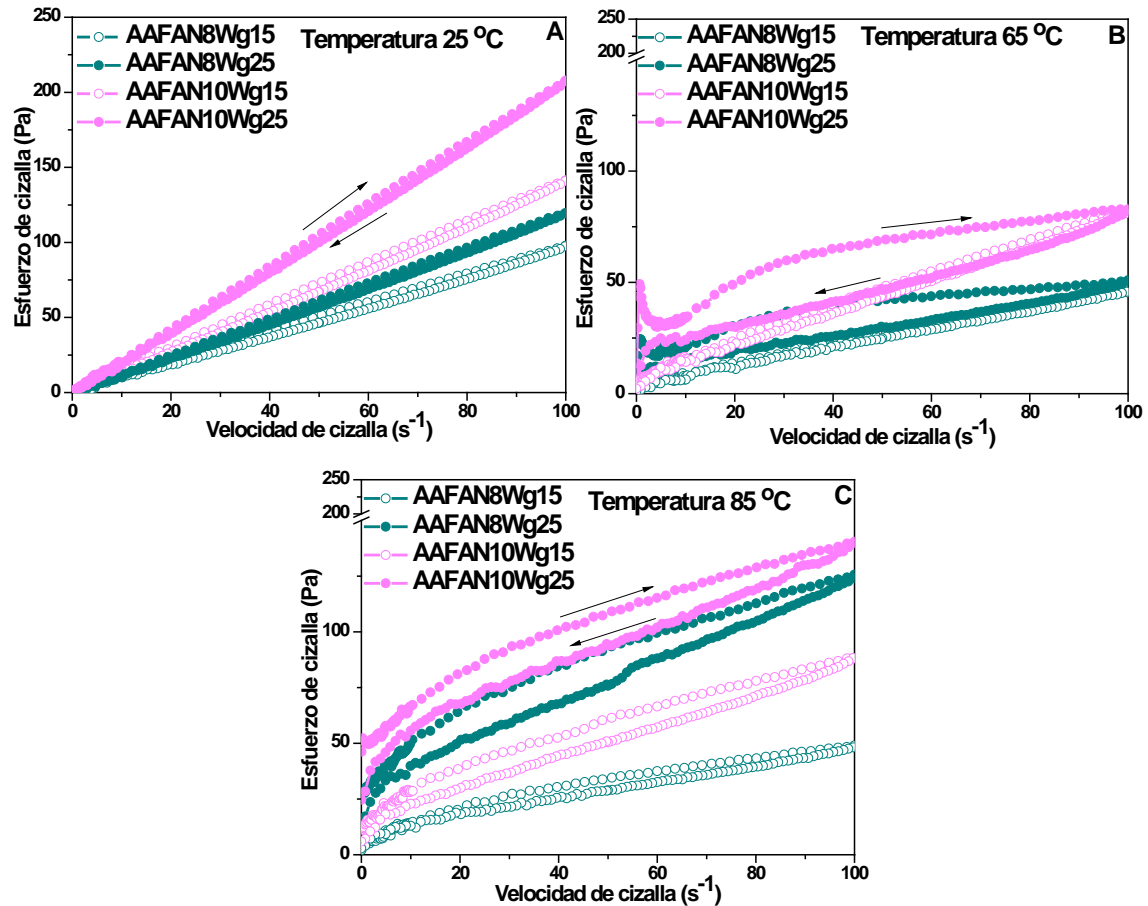


Figura 4.30. Ciclos de histéresis de las pastas, A) temperatura 25 °C, B) temperatura 65 °C y C) temperatura 85 °C

Cuando la temperatura de ensayo es 25 °C la incorporación de waterglass a las mezclas hace aumentar el esfuerzo de cizalla, siendo este aumento más pronunciado cuando se emplea un 25%. Esto es debido a que la incorporación de un 15% y un 25% de waterglass implica el aumento de la viscosidad de las disoluciones (ver Tabla 4.3.) y por lo tanto un aumento del esfuerzo de cizalla de las pastas.

Al igual que en las pastas que no incorporan waterglass (ver Figura 4.28.A), los ciclos de subida y bajada de la velocidad se encuentran prácticamente superpuestos y el punto de corte de la recta con el eje de ordenadas tiende a cero, mostrando estas pastas un comportamiento pseudo-newtoniano.

Al aumentar la temperatura de ensayo a 65 °C se observan diferencias en cuanto a la forma de los ciclos en función del porcentaje de waterglass; en las pastas que incorporan un 15% las curvas de ascenso y descenso de la velocidad se encuentran superpuestas y son lineales, ajustándose al modelo reológico de Bingham (Ecuación 4.1.). Por el contrario, cuando se sustituye un 25% las curvas muestran ciclos de histéresis amplios, siendo mayores al aumentar el porcentaje de sustitución. En este caso, la curva de descenso de la velocidad se ajusta a una curva y por lo tanto al modelo de Herschel-Bulkley (Ecuación 4.2.).

En principio, el hecho de que existan ciclos de histéresis amplios al incorporar un 25% de waterglass puede resultar contradictorio, ya que, como se ha observado anteriormente, en estas pastas la incorporación de altas cantidades de waterglass ralentiza la formación de productos de reacción, teniendo incluso un efecto fluidificante.

Pero, el hecho es que el área de histéresis no solo se relaciona con los cambios estructurales que consisten en formación o destrucción de estructuras, sino también con la formación o destrucción de uniones físicas o de entrecruzamiento entre moléculas o simplemente con cambios en la orientación de las moléculas en el seno de un fluido (Moreno Botella 2005, Schramm 1994). El máximo del área de histéresis se da cuando la orientación entre las partículas o agregados son aleatorias en las tres dimensiones del espacio o cuando las uniones entre las moléculas son máximas y el mínimo cuando las moléculas forman las agrupaciones más pequeñas o están orientadas en el sentido del flujo, ofreciendo así la menor resistencia a fluir.

En este caso concreto, el waterglass se encuentra formando estructuras polimerizadas (Criado 2007) que pueden sufrir, con los cambios de velocidad, alguno de los cambios físicos indicados anteriormente y por lo tanto conducir a amplios ciclos de histéresis.

En las pastas ensayadas a 85 °C la situación es opuesta a la observada a 65 °C, en este caso, al incorporar un 15% de waterglass, aunque los ciclos de histéresis sean estrechos (Figura 4.30.C), las curvas de descenso de la velocidad se ajustan a una curva y por lo tanto al modelo de Herschel-Bulkley (Ecuación 4.2.), mientras que al incorporar un 25%, aun siendo más anchos, se ajustan al modelo reológico de Bingham (Ecuación 4.1.).



#### 4. REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Los resultados obtenidos en cuanto a los valores de esfuerzo umbral de cizalla para las pastas en los ocho ciclos de ensayo se muestran en la Figura 4.31.

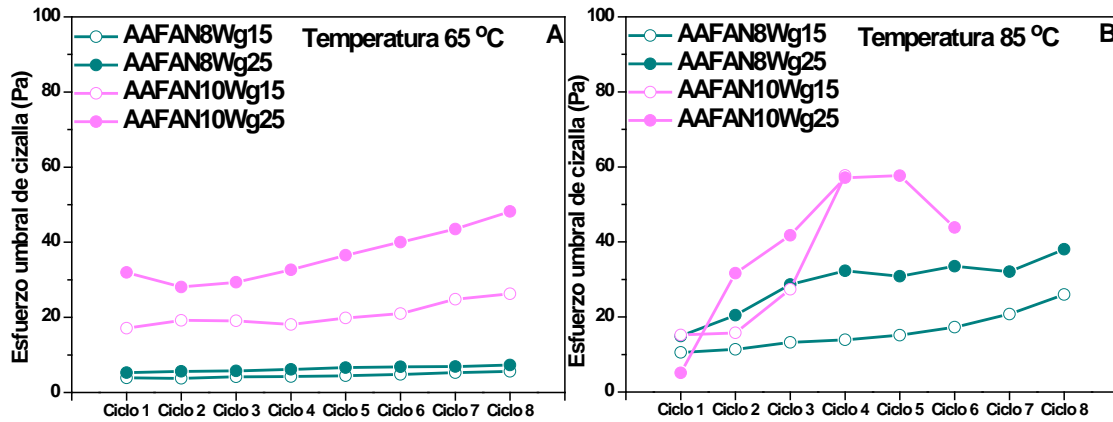


Figura 4.31. Evolución del esfuerzo umbral de cizalla en pastas de AAFA con waterglass; A) 65 °C y B) 85 °C

En las pastas de AAFAN8 activadas a 65 °C que incorporan waterglass, independientemente del porcentaje, se observa un comportamiento prácticamente lineal durante todo el ensayo, no observándose incrementos en el esfuerzo umbral de cizalla con respecto a las mismas pastas sin waterglass (ver Figura 4.29.). Esto corrobora lo observado en los ensayos de esfuerzo de cizalla a velocidad constante (Figura 4.22.), donde solo se detectaban ligeros aumentos del esfuerzo en el tiempo de ensayo.

La incorporación de waterglass en las pastas activadas con NaOH 10M implica, para ambas proporciones, el aumento del esfuerzo umbral de cizalla, siendo mayor cuanto mayor sea el porcentaje sustituido. Esto puede ser debido, nuevamente, al hecho de que al incorporar un 25% de waterglass los grupos silicato se encuentren en forma de moléculas más grandes (dímeros y trímeros, etc.) que provoquen mayores esfuerzos umbrales en las pastas.

Al aumentar la temperatura a 85 °C la incorporación de waterglass implica una considerable reducción de los esfuerzos umbrales de cizalla, siendo más importante en el caso de las pastas activadas con NaOH 8M. Esto puede ser explicado debido a la naturaleza del activador alcalino, la incorporación de waterglass supone una disminución en el pH de la disolución, que implica a su vez la menor disolución de la ceniza volante de partida y por lo tanto la menor formación de gel que conlleva unos menores valores de esfuerzo de cizalla umbral. El efecto de la bajada del pH al incorporar waterglass es menos acusado cuando se emplea NaOH 10M como activador alcalino.

A pesar de este efecto, los esfuerzos umbrales son mayores al sustituir un 25% de waterglass, ya que intervienen factores tales como la viscosidad de la propia disolución activadora (ver Tabla 4.3.) y el tipo de especies químicas y polimerización de los grupos silicato.

#### 4.2.2.6. Fluidez de pastas de AAFA. Ensayo de *Minislump*

En la Figura 4.32. se representan los resultados obtenidos en el ensayo de *Minislump* a cada temperatura ensayada con los seis activadores empleados.

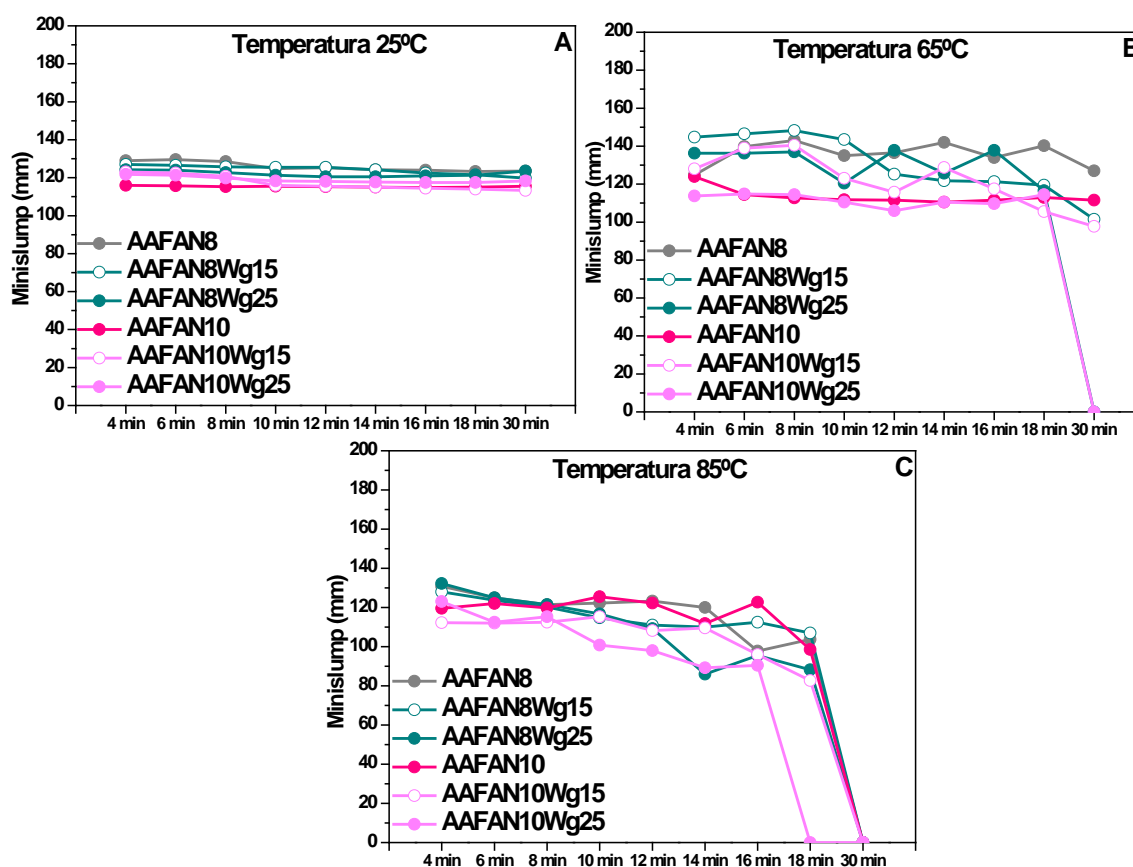


Figura 4.32. Ensayo de *Minislump*: A) temperatura 25°C, B) temperatura 65 °C y C) temperatura 85 °C

Los resultados muestran que todas las pastas a las tres temperaturas seleccionadas tienen unos valores de *Minislump* similares a los 4 minutos de ensayo comprendidos entre los 110 y los 150 mm, estando más dispersos en las pastas activadas a 65 °C.

En las pastas de AAFA activadas a 25 °C estos valores de *Minislump* se mantienen durante el tiempo de ensayo, no observándose diferencias significativas al aumentar la concentración del activador o al incorporar waterglass a las pastas. Tal y como se observaba a través de los ensayos de evolución de esfuerzo de cizalla a velocidad constante, no se produce el endurecimiento de las pastas de AAFA a esta temperatura.

Cuando la temperatura de ensayo es de 65 °C sí se puede observar la influencia de la concentración de la disolución activadora. Las pastas de AAFA activadas con NaOH 8M con y sin waterglass presentan diámetros superiores, y por lo tanto mayor fluidez, que las activadas con NaOH 10M. Estos resultados indican que la formación de productos de reacción es menor en pastas activadas con una menor concentración del activador. Esto concuerda con lo observado a través del estudio de la evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo, donde se constató que una mayor concentración del activador implicaba mayor esfuerzo de cizalla debido al endurecimiento de las pastas por la formación de estructuras de gel inicial.

En cuanto a la incorporación de waterglass en las pastas, no existen grandes diferencias, a excepción de las pastas AAFAN8Wg25 y AAFAN10Wg25, que pierden la fluidez a partir de los 18 minutos de ensayo. Este comportamiento no se observaba en los ensayos anteriores y sí en este debido a que este ensayo es estático.

Los valores de *Minislump* que muestran las pastas de AAFA a 85°C son más parecidos a los observados a 25°C que a 65°C, en cuanto a que se encuentran poco dispersos, todas las pastas tienen unos valores de *Minislump* similares. Pero en este caso se produce la disminución progresiva en el valor del diámetro de la torta durante los primeros 18 minutos de ensayo. Transcurrido este tiempo ninguna pasta fluye. No se observan diferencias significativas al aumentar la concentración del activador o al incorporar waterglass a las pastas.

Entre la concentración y naturaleza del activador y la temperatura es este último el factor que condiciona en mayor medida los valores de *Minislump* de las pastas de AAFA, ya que es el que más afecta a la disolución de la ceniza y posterior formación de productos de reacción.



## **CAPÍTULO 5**

### **DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO** **DE PASTAS DE AAS Y AAFA**



## Capítulo 5: Durabilidad en medio ácido de pastas de AAS y AAFA

|  |     |
|--|-----|
| 5.1. DURABILIDAD DE PASTAS DE ESCORIAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE.....  | 147 |
| 5.1.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo .....  | 147 |
| 5.1.1.1. Materiales.....   | 147 |
| 5.1.1.2. Metodología de ensayo.....  | 148 |
| 5.1.2. Resultados y discusión.....   | 153 |
| 5.1.2.1. Resistencia mecánica a compresión.....  | 153 |
| 5.1.2.2. Porosidad por intrusión de mercurio (PIM) .....   | 155 |
| 5.1.2.3. Composición de los líquidos lixiviados y grado de reacción de las pastas de AAS..                       | 156 |
| 5.1.2.4. Resultados de DRX.....  | 158 |
| 5.1.2.5. Resultados de FTIR .....  | 159 |
| 5.1.2.6. Resultados de <sup>29</sup> Si y <sup>27</sup> Al RMN MAS .....   | 161 |
| 5.1.2.7. Resultados de BSEM/EDX.....   | 170 |
| 5.2. DURABILIDAD DE PASTAS DE CENIZAS VOLANTES ACTIVADAS ALCALINAMENTE .....                                     | 175 |
| 5.2.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo .....  | 175 |
| 5.2.1.1. Materiales.....   | 175 |
| 5.2.1.2. Metodología de ensayo.....  | 176 |
| 5.2.2. Resultados y discusión.....   | 176 |
| 5.2.2.1. Resistencia mecánica a compresión.....  | 176 |
| 5.2.2.2. Porosidad por intrusión de mercurio (PIM) .....   | 178 |
| 5.2.2.3. Composición de los líquidos lixiviados y porcentaje de productos de reacción de las pastas de AAFA..... | 179 |
| 5.2.2.4. Resultados de DRX.....  | 181 |
| 5.2.2.5. Resultados de FTIR .....  | 183 |
| 5.2.2.6. Resultados de <sup>29</sup> Si y <sup>27</sup> Al RMN MAS .....   | 195 |
| 5.2.2.7. Resultados de BSEM y SEM/EDX .....  | 202 |





El presente Capítulo comprende el estudio de la durabilidad en medio ácido de las pastas de escorias y cenizas volantes activadas alcalinamente y se subdivide en dos apartados:

- ✧ 4.1. Durabilidad de pastas de escorias activadas alcalinamente
- ✧ 4.2. Durabilidad de pastas de cenizas volantes activadas alcalinamente

### **5.1. DURABILIDAD DE PASTAS DE ESCORIAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE**

En este apartado se ha estudiado el comportamiento a primeras edades de las pastas de AAS preparadas con dos escorias (BFS-E y BFS-C) con diferente composición química frente a una disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , con el objetivo de conocer cómo es la interacción entre la disolución y las pastas de estos sistemas alcalinos a tiempos cortos y como dicho proceso de lixiviación y descalcificación se está produciendo a edades tempranas. Así mismo se ha estudiado cómo influye la naturaleza de la escoria vítrea, con diferente contenido en MgO, en dicho proceso de descalcificación.

#### **5.1.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo**

##### **5.1.1.1. Materiales**

Se han utilizado un cemento Portland, CEM I 52.5R comercial (OPC), como referencia y dos escorias vítreas de horno alto de diferente origen: BFS-E y BFS-C. La composición química y mineralógica de todos estos materiales se ha presentado en el Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral.

Ambas escorias fueron activadas con una disolución de waterglass ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ), empleando un módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.2$ , con un 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (en función de la masa de escoria). Dichas disoluciones fueron preparadas con un silicato sódico comercial (waterglass (Wg) de marca Merck con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,37$  y densidad = 1,36 g/mL) y pastillas de NaOH (marca Panreac con un 98% pureza).

### 5.1.1.2. Metodología de ensayo

Se prepararon pastas de OPC y AAS con las que se fabricaron probetas prismáticas de 1x1x6 cm con una relación líquido/sólido de 0.40 para las pastas de OPC y 0.44 para las de AAS. Estas diferencias en las relaciones líquido/sólido fueron necesarias para mantener una consistencia constante en ambas pastas. Todas las probetas, sin desmoldar, se curaron, en un recipiente hermético que contenía agua destilada y descarbonatada (para asegurar la humedad del mismo y evitar en lo posible la carbonatación), durante 24 horas a una temperatura de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  y a una humedad relativa de aproximadamente el 99%.

Transcurrido este tiempo, las probetas se desmoldaron y envolvieron en papel de aluminio, permaneciendo en el contenedor, en las mismas condiciones, durante 27 días más. Todas estas operaciones se realizaron bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  (atmósfera inerte) en el interior de una “Atmosbag” (ver Figura 5.1.).



Figura 5.1. Preparación de probetas prismáticas en “Atmosbag”

En este estudio se ha utilizado como agente de lixiviación ácido una disolución 6M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , siguiendo el procedimiento descrito por Heukamp et al. (2001). Este método consiste en mantener las probetas de pasta (después de un curado de 28 días ( $t_0$ )) sumergidas en una disolución 6M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (pH=5.2) durante todo el tiempo de duración del ensayo. Para un ataque homogéneo del agente agresivo, las probetas se colgaron y sumergieron en dicha disolución (ver Figura 5.2.). Se utilizó un peso de disolución de agente agresivo igual a 10 veces el peso de las probetas. El ensayo se mantuvo durante los siguientes tiempos: 3, 9 y 21 días ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ ).



Figura 5.2. Probeta sumergida en el agente agresivo

Debido a que el pH de la disolución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  no debe sobrepasar el valor de 9.25, se midió el pH periódicamente cada 2 días en un pH-metro de marca CRISON GLP 22 (Figura 5.3.).

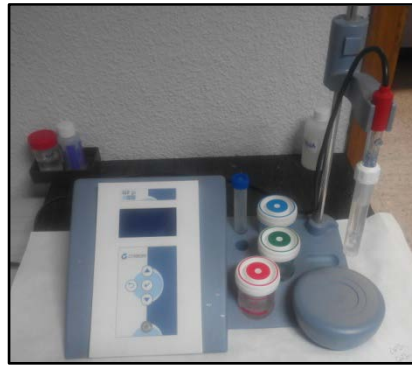


Figura 5.3. pH-metro CRISON GLP 22

Durante todo el tiempo de ensayo el pH permaneció por debajo de este valor límite con lo que no fue necesario renovar la disolución agresiva. Transcurrido cada tiempo de ensayo ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ ) las probetas se extrajeron de la disolución agresiva y se sumergieron en agua descarbonatada durante 10 minutos para eliminar posibles trazas de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  de la superficie.

Tanto en las probetas previas al tratamiento (curadas durante 28 días,  $t_0$ ) como en las tres edades de ensayo ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ ) se determinaron las resistencias mecánicas a compresión en una prensa Ibertest (Autotest-200/10 SW) (Figura 5.4.).



Figura 5.4. Prensa Ibertest (Autotest-200/10 SW)

También se analizó la composición elemental de los iones disueltos en la disolución de conservación (sobre alícuotas de 20 mL) a través de ICP-OES marca VARIAN 725 ES-ICP de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ver Figura 5.5.). El registro de datos se realizó con un flujo de plasma de 15,00 L/min, flujo nebulizador: 0,85 L/min y un tiempo de lectura de 5 segundos.



Figura 5.5. Espectrómetro de emisión VARIAN 725 ES-ICP

A cada tiempo de ensayo (sobre muestras previamente congeladas con acetona/etanol) se estudió la mineralogía y la microestructura de las mismas a través de DRX, FTIR, mediante  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS, BSEM-EDX y SEM-EDX.

La descripción de los equipos de DRX, FTIR y RMN MAS se encuentra en los apartados 3.2.2.1., 3.2.2.2. y 3.2.2.3. de la presente Tesis Doctoral.

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

El análisis microestructural a través de BSEM-EDX y SEM-EDX se realizó en dos microscopios electrónicos de barrido:

- ✦ BSEM-EDX en un microscopio de marca JEOL, modelo JSM-5400 con fuente de wolframio. Este equipo permite realizar análisis químicos puntuales por energías dispersivas de rayos X (con un detector de silicio/litio) mediante el programa Link Isis de Oxford Instruments (Figura 5.6.).
- ✦ SEM-EDX en un microscopio de marca Hitachi S-4800 que emplea el programa Spirit 1.9 de Bruker (Figura 5.7.).



Figura 5.6. Microscopio JEOL JSM-5400



Figura 5.7. Microscopio Hitachi S-4800

Previamente al análisis, las muestras fueron cortadas a fractura, embutidas en resina epoxy, pulidas y metalizadas (con oro o carbón) mediante un Emscope TB500 para garantizar su conductividad.

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Por último, la porosidad total de las muestras así como la distribución del tamaño de los poros, antes y después de permanecer en contacto con la disolución agresiva de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  durante los tiempos de 3, 9 y 21 días, se ha determinado utilizando un porosímetro Micromeritics 9320 Poresizer, con registro automático de presión, de diámetro de poro, de volumen de intrusión y de área superficial de poro (ver Figura 5.8.).



Figura 5.8. Porosímetro de mercurio

## 5.1.2. Resultados y discusión

### 5.1.2.1. Resistencia mecánica a compresión

En la Figura 5.9. se muestra la evolución resistente de los tres sistemas analizados a las distintas edades de estudio. En la Tabla 5.1. se muestra el % de resistencia residual a las tres edades de ensayo con respecto a las probetas sin tratamiento.

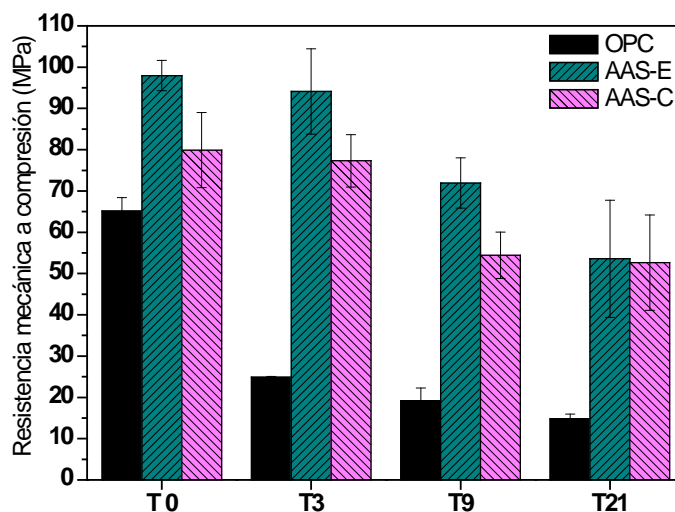


Figura 5.9. Resistencias mecánicas a compresión de los tres materiales estudiados

Tabla 5.1. Resistencia residual (%)

| Muestra | Pérdidas de resistencia mecánica a compresión (%) con respecto a $t_0$ |        |         |
|---------|--|--------|---------|
|         | 3 días   | 9 días | 21 días |
| OPC     | 62   | 70     | 77      |
| AAS-E   | 4  | 27     | 45      |
| AAS-C   | 3  | 32     | 34      |

Previo al tratamiento con la disolución de  $6M NH_4NO_3$  (ensayo a  $t_0$ ) se observa en la Figura 5.9. que las pastas de AAS (tanto AAS-E como las AAS-C) desarrollan a los 28 días de curado ( $t_0$ ) mayores resistencias mecánicas (superando los 80 MPa) que las pastas de OPC; siendo la pasta de AAS-E la que desarrolla las mayores resistencias.

Esto concuerda con los resultados obtenidos por Wang et al. (1994) que observaron que al emplear como activador waterglass, independientemente del módulo de silicatos empleado, las escorias básicas (AAS-E) presentan mayores resistencias a compresión que las ácidas (AAS-C).

Fernández-Jiménez et al (1999) demostraron también que el waterglass es el activador alcalino con el que las escorias alcanzaban las mejores resistencias mecánicas y estudios más recientes (Ben Haha et al. (2011a)) concluyen que las escorias que contenían una mayor cantidad de MgO en su composición (como es el caso de la BSF-E) desarrollaban mayores resistencias mecánicas a compresión. Este efecto era más pronunciado cuando dichas escorias eran activadas con disoluciones de waterglass.

El análisis de la Figura 5.9.y la Tabla 5.1.ponen en evidencia que el tratamiento aplicado con la disolución 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es mucho más agresivo para las pastas de OPC que para las de AAS. A los 3 días de interacción, las pastas de OPC han perdido el 62% de las resistencias mecánicas a compresión; mientras que las de AAS solo el 3-4%. Mientras que en las pastas de OPC este proceso de deterioro se manifiesta principalmente y de manera muy intensa desde los primeros momentos; en el caso de las pastas de AAS las pérdidas de resistencias son graduales; no llegando a alcanzar en ninguna de las pastas una pérdida del 50% tras los 21 días de ensayo. Este comportamiento es similar al encontrado por Komljenovic et al (2012), estos autores observaban pérdidas de resistencia en morteros de CEM II del 59% mientras que en las pastas de AAS dichas pérdidas solo alcanzaban el 6% tras 30 días de interacción con la misma disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

El efecto de la naturaleza de la escoria en su resistencia al ataque con esta disolución agresiva no es demasiado significativo. A edades cortas de ensayo ( $t_3$ ) las pérdidas de resistencia son muy similares; con el transcurso del tiempo de interacción, es la pasta de AAS-E la que experimenta las mayores pérdidas de resistencia. Sin embargo los valores finales de resistencias de ambas escorias tras 21 días de ataque son prácticamente idénticos; sin embargo, las pérdidas totales de resistencia a compresión son superiores en las pastas de AAS-E (45%) que en las de AAS-C (34%).



5.1.2.2. Porosidad por intrusión de mercurio (PIM)

Los resultados en cuanto a la porosidad total de las muestras (OPC, AAS y AAS-C) así como a la distribución de la porosidad se muestran en la Figura 5.10.

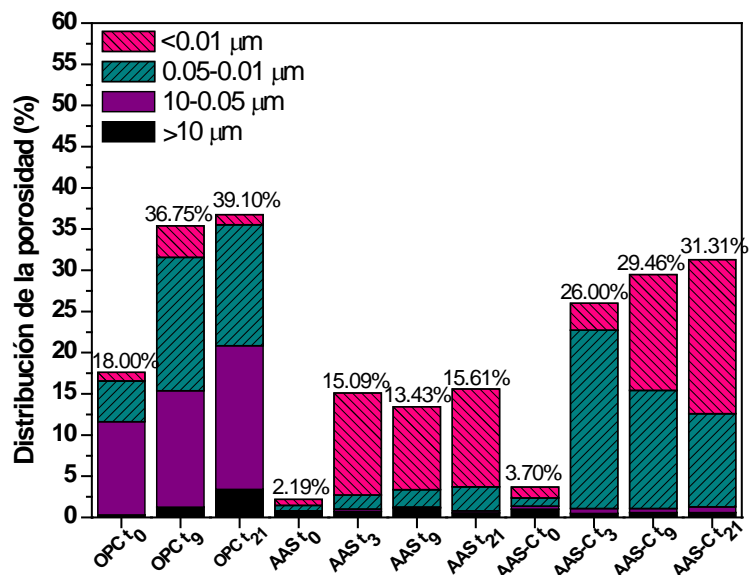


Figura 5.10. Porosidad y distribución del tamaño de poro con el tiempo de lixiviación ( $t_0$  a  $t_{21}$ ) en pastas de OPC, AAS-E y AAS-C

Los resultados obtenidos a través de esta técnica indican que la porosidad total, antes del ataque de la disolución agresiva, de las pastas de AAS-E y AAS-C es muy inferior a la del OPC (Puertas et al. 2012a). Tras el contacto con la disolución agresiva se produce un importante aumento de la porosidad total de todas las muestras ensayadas, siendo este aumento mayor en el caso de las pastas de ambas escorias activadas alcalinamente que en las pastas de OPC.

En estas últimas se produce un aumento de tamaño de poro en todas las fracciones, siendo más importante en el rango entre 10 y 0.1 μm. En las pastas de AAS-E y AAS-C solo se observa incremento de tamaño de poros pequeños, entre 0.05 y 0.01 μm.

Estos resultados concuerdan con lo observado anteriormente en las resistencias mecánicas de los tres materiales tras el ataque de la disolución agresiva (Figura 5.9.). En el OPC, que sufre en mayor medida la descalcificación, se ve incrementado el tamaño de poro en todos los intervalos estudiados, mientras que, en las pastas de AAS-E y AAS-C, que se muestran más resistentes a este tratamiento agresivo, solo aumenta el volumen de poros pequeños.

### 5.1.2.3. Composición de los líquidos lixiviados y grado de reacción de las pastas de AAS

Para evaluar la proporción de iones lixiviados, se analizaron por ICP alícuotas de los líquidos de conservación.

El porcentaje de elementos lixiviados (Ca, Al y Mg) se ha calculado a partir de la composición química de los materiales de partida (BFS-E y BFS-C) y de su grado de reacción a  $t_0$ .

Se empleó la composición de los materiales de partida ya que la escoria anhidra permanece inalterada al pH de la disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (pH = 5.2), se asume que los elementos lixiviados (Ca, Al y Mg) detectados a través de ICP-OES en los líquidos de conservación de las probetas pertenecen exclusivamente a las fases hidratadas en las pastas (Puertas 1995 y Zhang et al. 1988).

El cálculo del grado de reacción se realizó empleando la metodología descrita por Fernández-Jiménez et al. (2001) y García-Díaz et al. (2009); consistente en un tratamiento de la muestra con una disolución de MeOH- Ac. Salicílico durante 3.30 horas, de forma que las fases silicato se disuelven mientras que las fases aluminato permanecen como residuo sólido. A través de este método se obtuvieron los grados de reacción de las pastas de AAS a los 28 días de curado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Grado de reacción en las pastas curadas a 28 días

|                          | AAS-E         | AAS-C         |
|--------------------------|---------------|---------------|
| <b>Grado de reacción</b> | 64.30 ± 0.08% | 56.70 ± 0.15% |

El mayor grado de reacción de las pastas de AAS-E frente a las de AAS-C es consistente con su mayor basicidad y con las observaciones de Ben Haha et al. (2011a), dichos autores encontraron que tanto a 7 como a 28 días de curado, las escorias con mayor contenido de MgO presentan también un mayor grado de reacción.

En la Tabla 5.3. se muestran los porcentajes de estos elementos lixiviados a las tres edades de ensayo, así como los porcentajes de elementos lixiviados en el OPC empleando como referencia los extraídos del artículo de Puertaset al. (2012a).

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Tabla 5.3. Elementos lixiviados a cada edad de ensayo (% peso)

|       | Tiempo  | Ca   | Al    | Mg  |
|-------|---------|------|-------|-----|
| OPC   | 9 días  | 70.0 | n.d   | n.d |
|       | 21 días | 82.0 | n.d   | n.d |
| AAS-E | 3 días  | 9.9  | < 0.1 | 0.6 |
|       | 9 días  | 15.1 | < 0.1 | 0.7 |
|       | 21 días | 17.0 | < 0.1 | 0.5 |
| AAS-C | 3 días  | 12.0 | < 0.1 | 0.7 |
|       | 9 días  | 17.4 | < 0.1 | 1.1 |
|       | 21 días | 21.5 | < 0.1 | 1.7 |

n.d.: Nodeterminado

Estos resultados muestran que después de la interacción de las pastas con la disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  las pastas de OPC lixivian mayor cantidad de elementos. Comparando estos resultados con los obtenidos por Puertas et. al. 2012a se ha podido observar que el calcio lixiviado en las pastas de AAS a 21 días es mucho menor que el lixiviado en pastas de cemento Portland gris (82%), blanco (87%) y  $\text{C}_3\text{S}$  ( $\approx 100\%$ ). Esos autores observaron que se lixiviaba entre el 70-90% del Ca presente en esos cementos tras 9 días de contacto de estos materiales con la disolución agresiva. En las pastas de AAS esta lixiviación, a iguales edades, está entre el 15.0 - 17.5%.

Hay que tener en cuenta que el calcio lixiviado por las pastas de OPC proviene tanto de los productos de hidratación como del cemento anhidro; y en el caso de las pastas de AAS solo de los productos de reacción.

Las pastas de AAS lixivian fundamentalmente calcio y magnesio tras su interacción con la disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . A la vista de los resultados (Tabla 5.3.) se deduce que, en general, la pasta de AAS-C lixivia una mayor cantidad de calcio y magnesio que la de AAS-E a las tres edades de estudio, no sobrepasando en ningún caso el 22% de pérdida de Ca y el 2% Mg. En las dos pastas el porcentaje de aluminio lixiviado fue siempre inferior a 0.1 %.

5.1.2.4. Resultados de DRX

En la Figura 5.11. se muestran los difractogramas de rayos X de las escorias vítreas de horno alto anhidras (anh) y activadas, antes ( $t_0$ ) y después de la exposición a la disolución agresiva de nitrato amónico ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ ).

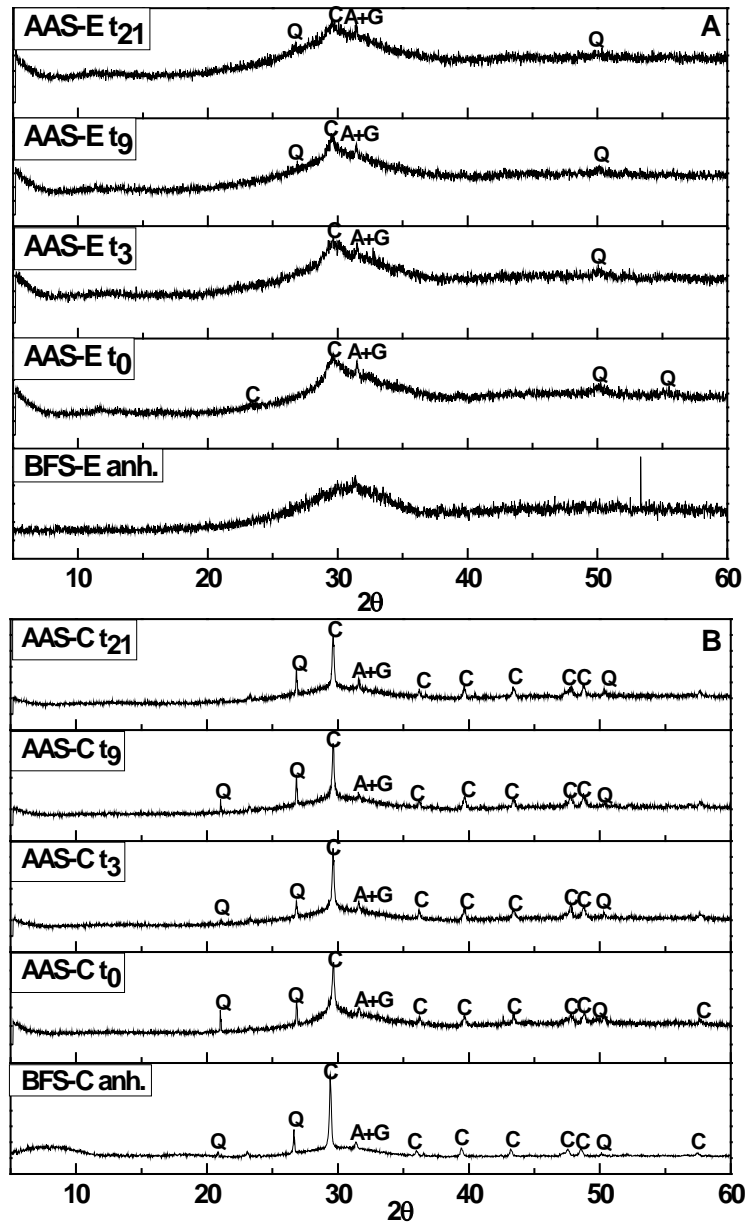


Figura 5.11. Análisis mineralógico a través de DRX de las pastas de A)AAS-E y B)AAS-C

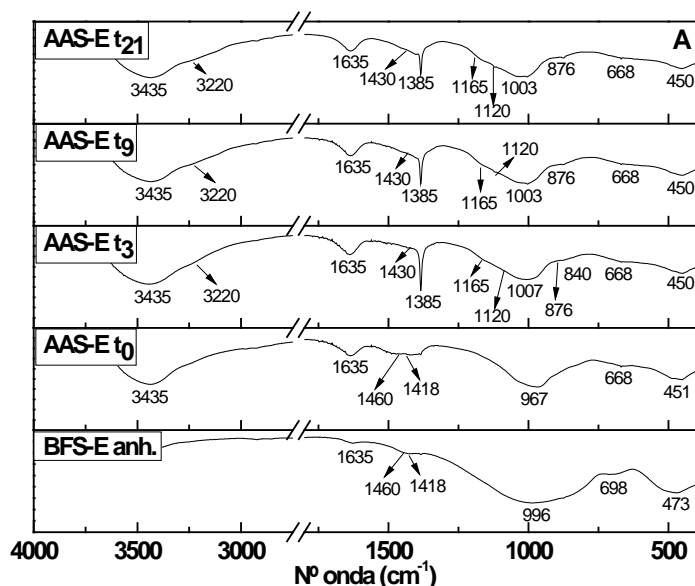
Leyenda: C = calcita; Q = cuarzo; A = akermanita; G = gelenita

A partir de los correspondientes difractogramas se pueden comprobar las diferencias existentes entre las dos escorias; la BFS-E presenta un halo amorfo con un máximo alrededor de  $2\theta = 30^\circ$ - $32^\circ$ , que confirma su elevado contenido en fase vítrea. Dicho halo coincide con la región en la que aparecen las líneas de mayor intensidad de la akermanita ( $2\theta = 31.14^\circ$ ,  $28.87^\circ$  y  $51.78^\circ$ ) y la gelenita ( $2\theta = 31.42^\circ$ ,  $29.13^\circ$ ,  $52.09^\circ$ ) que forman la escoria anhidra (Palacios2006). La escoria BFS-C es más cristalina que la anterior, siendo dicho halo menos intenso. En esta escoria se observan también las líneas de difracción características del cuarzo ( $\text{SiO}_2$   $2\theta = 21.79^\circ$ ,  $27.69^\circ$  y  $40.86^\circ$ ) y la calcita ( $\text{CaCO}_3$   $2\theta = 29.36^\circ$ ,  $47.37^\circ$  y  $48.46^\circ$ ).

A medida que transcurre el tiempo de interacción con el agresivo, se observa el aumento del grado de amorfización de las muestras con el aumento de la intensidad del halo amorfo. Las fases cristalinas de las escorias no se ven afectadas por la disolución agresiva ya que se detectan sus líneas de difracción a todas las edades de ensayo.

### 5.1.2.5. Resultados de FTIR

En la Figura 5.12.se muestran los espectros de FTIR de estas pastas de AAS (antes y después de la interacción con la disolución de 6M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), junto con los espectros IR de las escorias anhidras.



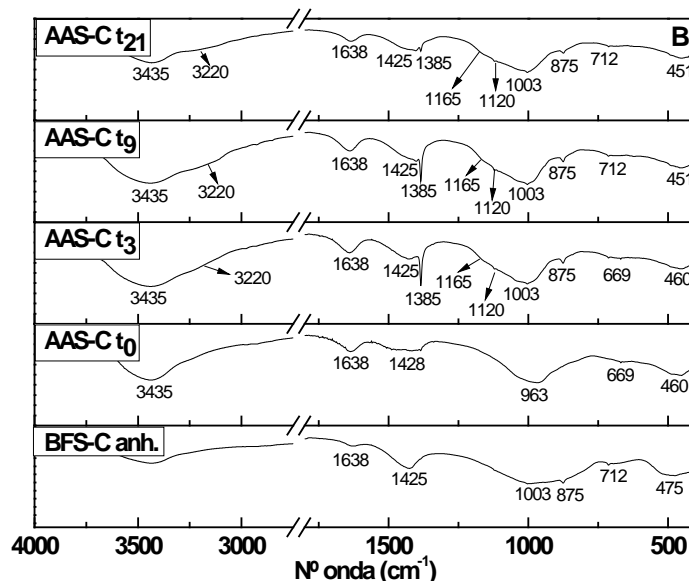


Figura 5.12. Espectros de FTIR de A) AAS-E y B) AAS-C, muestras anhidras (BFS), de control ( $t_0$ ) y tras 3, 9 y 21 días de interacción con el agresivo ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ )

En todos los espectros IR, incluso en el de las escorias anhidras, se observan en  $3435\text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $1635\text{ cm}^{-1}$ , las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica ( $\nu_3$  O-H) y de flexión ( $\nu_4$  H-O-H) de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Así como trazas de carbonatos que se identifican mediante la banda ancha que aparece alrededor de  $1425\text{ cm}^{-1}$ , y que es atribuida a las vibraciones de tensión asimétrica ( $\nu_3$  O-C-O) de las moléculas de  $\text{CO}_3^{2-}$  y las bandas agudas centradas en  $875\text{ cm}^{-1}$  y  $712\text{ cm}^{-1}$  que se corresponden con las vibraciones de tensión simétrica  $\nu_2$  y flexión  $\nu_4$ , respectivamente. Estos carbonatos ya presentes en las muestras anhidras y sus bandas características no han crecido en intensidad con el transcurso del tiempo de reacción, por lo que podemos confirmar que el montaje empleado para la realización de estos ensayos en cámara de "Atmosbag" (preparación de muestras, curado y ataque con la disolución agresiva) es válido para conservar la atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  durante el tiempo de duración del ensayo.

La descalcificación de las pastas de AAS-E y AAS-C se puede comprobar por esta técnica, desde los tres días de ensayo, mediante el desplazamiento de la banda ancha centrada alrededor de  $963\text{-}967\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones generadas por los monómeros de silicato o las cadenas en las escorias anhidras y especialmente a las vibraciones de tensión asimétrica del gel C-A-S-H ( $\nu_3$  Si-O), principal producto de reacción en la activación alcalina de las escorias vítreas de horno alto (Fernández-Jiménez et al. 2003b, Puertaset al. 2004 y Puertaset al. 2011), hacia mayores números de onda alrededor de  $1003\text{ cm}^{-1}$ .

Este desplazamiento está relacionado con la formación de geles más polimerizados y con menos contenido en Ca. Un desplazamiento similar se observó en las pastas de OPC tras la interacción con la misma disolución agresiva (Puertaset al. 2012a y b), donde esta banda de tensión  $\nu_3$  Si-O se desplazaba desde  $986\text{ cm}^{-1}$  a hasta  $1008\text{ cm}^{-1}$ , tras 21 días de ensayo.

Al igual que ocurría en las pastas de OPC (Puertaset al. 2012a), a causa de la interacción de las pastas con la disolución agresiva de  $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ , aparece una banda muy intensa centrada en  $1385\text{ cm}^{-1}$ , característica de las vibraciones de tensión asimétrica ( $\nu_3$  N-O) de los grupos nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Aparecen también, tres hombros, alrededor de  $3220\text{ cm}^{-1}$ ,  $1165\text{ cm}^{-1}$  y  $1120\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyen a las vibraciones de tensión asimétrica ( $\nu_3$  N-H), asimétrica ( $\nu_3$  S-O) y simétrica ( $\nu_2$  S-O) del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  formado durante el transcurso del ataque (Nakamoto1963, Gadsden1975 y Puertaset al. 2012a).

Estos resultados de FTIR demuestran que la interacción de la disolución de  $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$  con las pastas de AAS produce varios efectos:

- ✂ Alteración de la estructura del gel C-A-S-H, con formación de geles más polimerizados y con menor contenido en Ca.
- ✂ Formación de nuevos compuestos:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

### 5.1.2.6. Resultados de $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$ RMN MAS

El efecto en la alteración de la estructura del gel C-A-S-H se confirma a través del estudio realizado por  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ RMN MAS; cuyos espectros y deconvoluciones se muestran en las Figuras 5.13.y5.14.y en la Tabla 5.4. A modo comparativo, en la Tabla 5.4.se incluyen también los resultados de la deconvolución de los correspondientes espectros de las pastas de OPC obtenidos en un estudio previo (Puertas et al. 2012a).

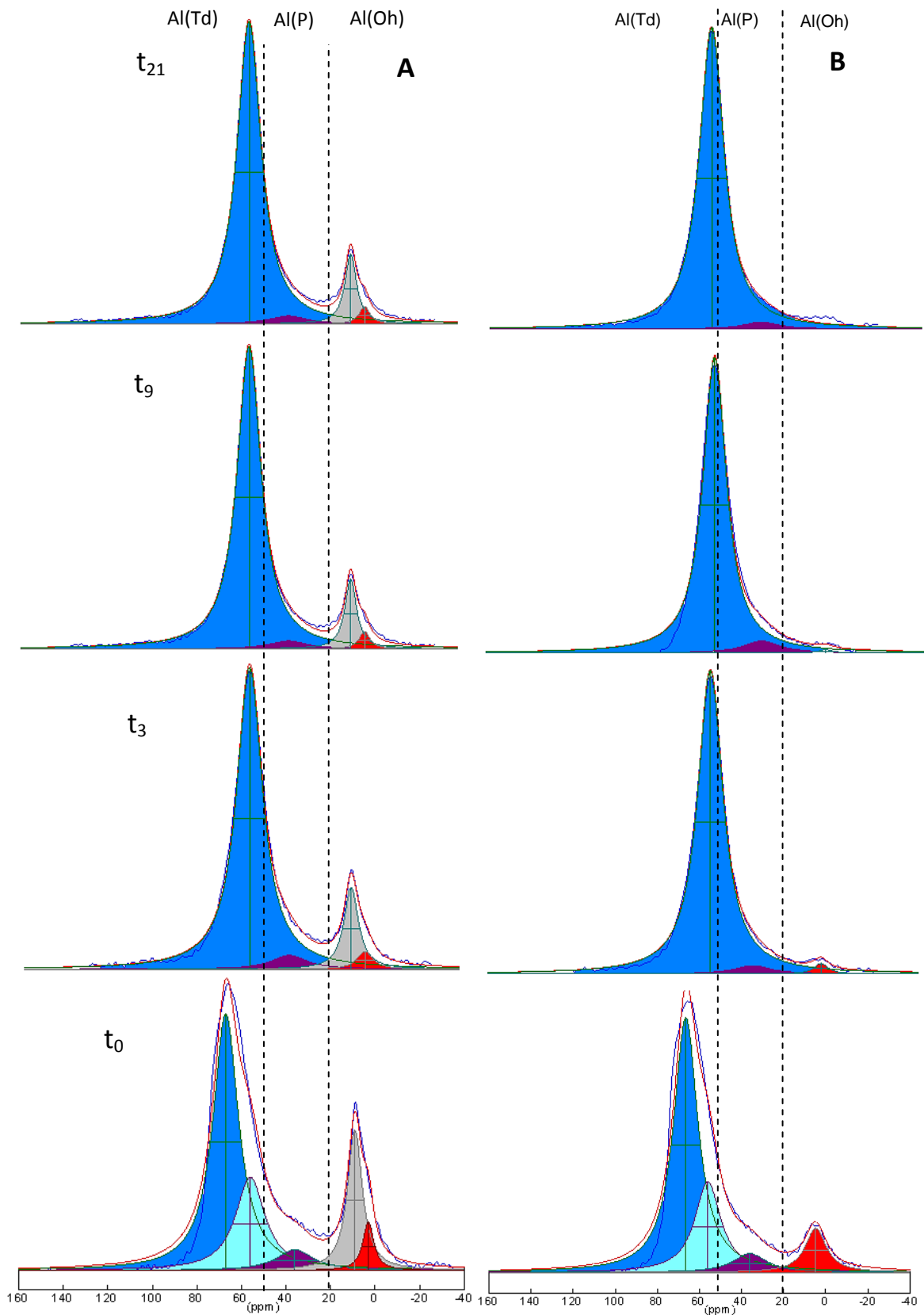


Figura 5.13. Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de A) AAS-E y B) AAS-C



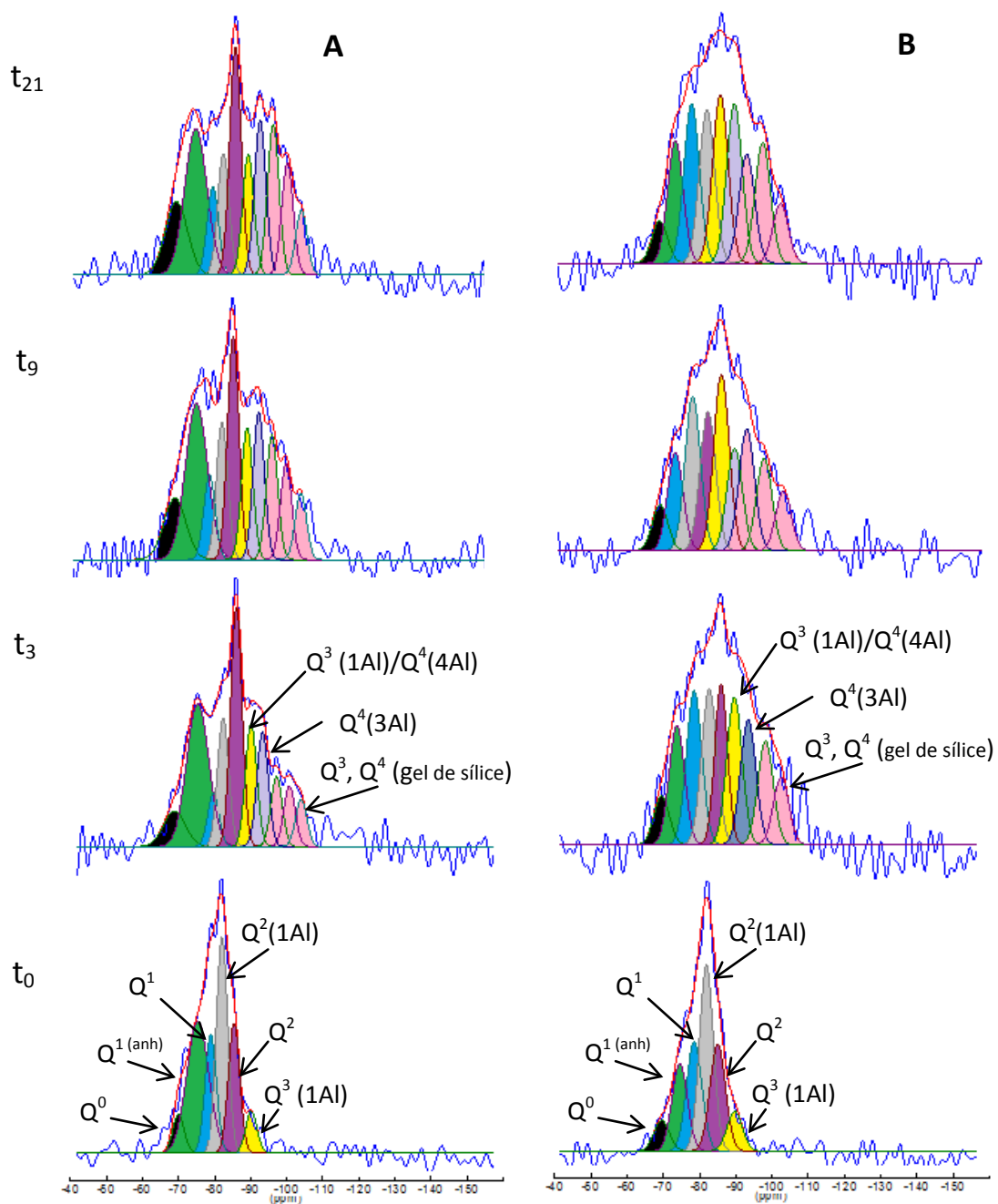


Figura 5.14. Espectro deconvolucionado de  $^{29}\text{Si}$  RMN MASA) AAS-Ey B) AAS-C

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Tabla 5.4. Deconvolución de los espectros de <sup>27</sup>Si RMN MAS de las pastas de OPC, AAS-E y AAS-C

| Edad (días) | Q <sup>0</sup> | Q <sup>1</sup> (anh) | Q <sup>2</sup> (1Al) |                       | Q <sup>2</sup> | Q <sup>3</sup> (1Al) / Q <sup>4</sup> (4Al) | Q <sup>4</sup> (3Al) Q <sup>2</sup> (2H) (OPC) | Q <sup>3</sup> , Q <sup>4</sup> (gel sílice) |             |              |
|-------------|----------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------|---|--|--|-------------|--------------|
|             |                |                      | Q <sup>1</sup>       | Q <sup>2B</sup> (OPC) |                |   |  |  |             |              |
| OPC         | 0              | ppm                  |                      | -79.2                 | -82.0          | -85.2                                       |  |  |             |              |
|             |                | W                    |                      | 3.0                   | 3.0            | 3.0   |  |  |             |              |
|             |                | I                    |                      | 27.7                  | 17.5           | 15.6  |  |  |             |              |
|             | 9              | ppm                  |                      | -79.4                 | -82.2          | -85.7                                       |  | -91.7  | (-95.0)-    |              |
|             |                | W                    |                      | 3.0                   | 3.0            | 3.0   |  | 3.0  | (-110.0)    |              |
|             |                | I                    |                      | 6.8                   | 10.3           | 31.5  |  | 12.9   | 3.0<br>38.6 |              |
|             | 21             | ppm                  |                      | -80.0                 | -82.7          | -85.8                                       |  | -91.8  | (-95.0)-    |              |
|             |                | W                    |                      | 3.0                   | 3.0            | 3.0   |  | 3.0  | (-110.0)    |              |
|             |                | I                    |                      | 4.1                   | 7.7            | 23.7  |  | 16.0   | 3.0<br>48.5 |              |
| AAS-E       | 0              | ppm                  | -70.0                | -75.3                 | -78.9          | -82.0                                       | -85.4  | -90.1  |             |              |
|             |                | W                    | 7.2                  | 7.2                   | 3.7            | 3.7   | 3.7  | 3.7  |             |              |
|             |                | I                    | 8.6                  | 28.4                  | 15.5           | 26.3  | 15.9   | 5.1  |             |              |
|             | 3              | ppm                  | -70.5                | -75.3                 | -79.6          | -82.3                                       | -86.0  | -90.1  | -93.3       | (-97.2)-     |
|             |                | W                    | 7.2                  | 7.2                   | 3.7            | 3.7   | 3.7  | 3.7  | 3.7         | (-104.0)     |
|             |                | I                    | 6.6                  | 21.9                  | 4.9            | 10.8  | 20.3   | 10.6   | 7.8         | 3.7<br>16.9  |
|             | 9              | ppm                  | -70.0                | -76.0                 | -79.6          | -83.1                                       | -86.2  | -90.1  | -93.3       | (-97.0)-     |
|             |                | W                    | 7.2                  | 7.2                   | 3.7            | 3.7   | 3.7  | 3.7  | 3.7         | (-105)       |
|             |                | I                    | 8.3                  | 21.2                  | 5.9            | 9.6   | 15.5   | 9.2  | 10.3        | 3.7<br>20.0  |
|             | 21             | ppm                  | -70.2                | -75.6                 | -80.3          | -83.2                                       | -86.5  | -90.1  | -93.4       | (-97)-(-105) |
|             |                | W                    | 7.2                  | 7.2                   | 3.7            | 3.7   | 3.7  | 3.7  | 3.7         | 3.7          |
|             |                | I                    | 9.7                  | 19.4                  | 6.0            | 8.3   | 15.6   | 8.2  | 10.5        | 22.3         |
| AAS-C       | 0              | ppm                  | -69.5                | -74.5                 | -78.2          | -81.9                                       | -85.0  | -89.7  |             |              |
|             |                | W                    | 5.0                  | 7.0                   | 5.0            | 5.0   | 5.0  | 5.0  |             |              |
|             |                | I                    | 2.8                  | 21.6                  | 14.4           | 36.8  | 16.5   | 7.8  |             |              |
|             | 3              | ppm                  | -69.5                | -73.7                 | -78.5          | -82.7                                       | -85.9  | -89.6  | -93.4       | (-97.8)-     |
|             |                | W                    | 7.0                  | 7.0                   | 5.0            | 5.0   | 5.0  | 5.0  | 5.0         | (-101.3)     |
|             |                | I                    | 3.8                  | 14.5                  | 13.0           | 13.5  | 15.3   | 12.5   | 12.1        | 5.0<br>15.3  |
|             | 9              | ppm                  | -69.5                | -73.7                 | -78.5          | -82.7                                       | -86.4  | -90.0  | -93.4       | (-97.4)-     |
|             |                | W                    | 7.0                  | 7.0                   | 5.0            | 5.0   | 5.0  | 5.0  | 5.0         | (-104.8)     |
|             |                | I                    | 3.8                  | 12.7                  | 13.5           | 14.4  | 17.1   | 10.8   | 11.5        | 5.0<br>16.2  |
|             | 21             | ppm                  | -69.4                | -73.7                 | -78.2          | -82.4                                       | -86.1  | -90.0  | -93.4       | (-97.8) -    |
|             |                | W                    | 7.0                  | 7.0                   | 5.0            | 5.0   | 5.0  | 5.0  | 5.0         | (-104.8)     |
|             |                | I                    | 2.4                  | 14.7                  | 12.2           | 14.1  | 15.2   | 9.9  | 10.7        | 5.0<br>17.0  |

W = anchura; I = intensidad

En los espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN (ver Figura 5.13.) de ambas escorias se observan tres regiones distintas: en una primera región entre 50 y 80 ppm se observan las bandas correspondientes al aluminio tetraédricamente coordinado (Al (Td)), una segunda región comprendida entre 50 y 20 ppm y centrada alrededor de 35-39 ppm correspondiente al aluminio pentaédrico (Al (P)) y por último entre 20 y -10 ppm asignada al aluminio en coordinación octaédrica Al (Oh).

En las pastas sin tratamiento de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (pastas  $t_0$ ) se observan diferencias evidentes entre la escoria BFS-E y BFS-C. En la pasta de AAS-E a  $t_0$  se observa la presencia de dos bandas centradas en 9 ppm (señal gris) y a 3.2 ppm (señal roja) asignadas, respectivamente, a la presencia de Al (VI) en la hidrotalcita y al “tercer aluminato hidrato” (Bernal et al 2013 y 2014b). En las pastas de AAS-C la primera señal en 9 ppm está ausente; indicando la ausencia de hidrotalcita en esta pasta.

En los espectros de ambas pastas se observa que, con el avance del tiempo de ensayo, la banda correspondiente al Al(Td) se estrecha y se desplaza desde valores cercanos a 68 ppm hacia valores próximos a 56 ppm en el caso de AAS-E y a 50 ppm en el caso de AAS-C, indicando la existencia de Al(Td) acompañado por 3 o 4 átomos de silicio ( $\text{Q}^3$  o  $\text{Q}^4$  (nAl)), y por tanto evidenciando la presencia de estructuras complejas no lineales (Fernández-Jiménez et al 2013). Las señales correspondientes al Al (P) permanecen invariables a lo largo del tiempo de ensayo, mientras que las correspondientes al Al (Oh) disminuyen su intensidad conforme avanza el ensayo.

En los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN de las pastas de OPC a  $t_0$ , aparecen 3 señales atribuidas al gel C-S-H y centradas en -79.0, -82.0 y -85.0 ppm, que se corresponden con unidades  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^{2B}$ ,  $\text{Q}^2$ , respectivamente (Engelhardt and Michel 1987).

En los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN de las pastas de AAS aparecen seis señales centradas en -70.0, -75.3, -78.9, -82, -85.4 y -90.1 ppm en el caso de la pasta de AAS-E y en -69.5, -74.5, -78.2, -81.9, -85.0 y -89.7 ppm para la pasta de AAS-C. Estas señales se atribuyen a unidades  $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$  (escoria anhidra),  $\text{Q}^1$  (final de cadena),  $\text{Q}^2(1\text{Al})$ ,  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3(1\text{Al})/\text{Q}^4(3\text{Al})$  respectivamente, del gel C-A-S-H formado (Fernández-Jiménez et al. 2003b, Le Saout et al. 2011, Puertas et al. 2011, Palacios y Puertas 2006b, Myers et al. 2013).

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Se puede observar que en las pastas iniciales ( $t_0$ ) el porcentaje de unidades  $Q^2(1Al)$  es mucho más elevado en las pastas de AAS-C (36.8 %) que en las pastas de AAS-E (26.3 %). De igual modo, el porcentaje de unidades  $Q^3(1Al)$  a  $t_0$  en las pastas de AAS-C es mayor (7.8 %) que el correspondiente en las pastas de AAS-E (5.1 %). Estos resultados evidencian que en las pastas de AAS-C el gel C-A-S-H formado tiene un mayor contenido en Al(Td) y está más polimerizado/entrecruzado que el correspondiente gel formado en las pastas de AAS-E.

Como consecuencia de la interacción con la disolución agresiva aparecen en las deconvoluciones de los espectros de  $^{29}Si$  RMN MAS señales nuevas; en el OPC, aparecen sobre -92 ppm y entre -95 y -110 ppm señales que se asocian a unidades  $Q^2(2H)$  y  $Q^3$  y  $Q^4$ , respectivamente (Puertas et al. 2012a).

En los espectros de las pastas de AAS-E se producen cambios evidentes en esos geles; por una parte, la intensidad de las bandas de  $Q^2(1Al)$  disminuye en ambas pastas en un porcentaje entre 60-70%, mientras que la banda situada hacia -90 ppm (asignable a unidades  $Q^3(1Al)$  y/o  $Q^4(4Al)$ ) aumenta ligeramente (un 20% aproximadamente) y por otra parte, aparecen señales nuevas: alrededor de -93 ppm, una señal que se asocia a las unidades  $Q^4(3Al)$  y un grupo de señales entre -97 y -105 ppm que se asignan a las unidades  $Q^3$  y  $Q^4$  típicas de un gel rico en sílice mucho más compacto y polimerizado formado por la pérdida del calcio en la estructura del gel original (Engelhardt et al. 1987, Short et al. 2004, Myers et al. 2013). Dado el aumento en la intensidad y el desplazamiento sufrido por la banda correspondiente con el Al(Td) con el transcurso del tiempo de ataque, se asume que la señal que aparece alrededor de -93 ppm se corresponde mayoritariamente con unidades  $Q^4(3Al)$ .

Las longitudes medias de cadena (LMC), calculadas a partir de los datos de RMN MAS a través de la ecuación de Richardson (Richardson 1999) así como las relaciones  $\Sigma Q^2/Q^{1gel}$  de las tres pastas se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. LMC y relación  $\Sigma Q^2/Q^{1gel}$

| Muestra      | LMC   | $\Sigma Q^2/Q^{1gel} (t_0)$ |
|--------------|-------|-----------------------------|
| <b>OPC</b>   | 3.13  | 1.2                         |
| <b>AAS-E</b> | 9.60  | 2.7                         |
| <b>AAS-C</b> | 11.94 | 3.7                         |

Las grandes diferencias entre las LMC del gel C-S-H de las pastas de OPC y de los geles C-A-S-H de las pastas de AAS radican en el mayor contenido de aluminio tetraédrico de estos últimos, que favorece el entrecruzamiento de las cadenas de silicatos, y a las menores relaciones Ca/Si. Las relaciones  $\Sigma Q^2/Q^{1gel}$  encontradas confirman esta premisa, siendo mucho mayores en las pastas de AAS que en las de OPC. El gel C-S-H del OPC a 28 días de curado se corresponde con una estructura tipo tobermorita 1.4 nm imperfecta que coexiste con estructuras tipo jennita, con tres tipos de empaquetamiento LD, HD y UHD, mientras que el gel C-A-S-H que se forma en la activación alcalina de escorias vítreas españolas con disoluciones de waterglass, se corresponde con la coexistencia de tobermorita 1.4 nm y tobermorita 1.1 nm, ambas con Al (Td) uniendo las cadenas de tobermorita, esta estructura es muy densa (HD) y conduce a buenos resultados mecánicos (Puertaset al. 2011).

Las diferencias entre las LMC de los geles C-A-S-H de las dos escorias se deben a diferencias estructurales de los geles, más concretamente a la cantidad de aluminio que incorporan. Las escorias BFS-C tienen un 4% más de  $Al_2O_3$  que las BFS-E, esto conduce, tras la activación alcalina, a la formación de geles C-A-S-H con mayor cantidad de Al(Td), que contribuye al entrecruzamiento de las cadenas del gel, obteniéndose geles con mayor longitud de cadena. Estas diferencias estructurales entre los geles, se observan también a través de la deconvolución de los espectros de  $^{29}Si$  (ver Tabla 5.4.) donde el porcentaje de unidades  $Q^2$  (1Al),  $Q^3$  (1Al) en el gel C-A-S-H generado por la activación alcalina de las BFS-C es superior, del orden de un 13%, al de las BFS-E, indicando una mayor polimerización y un mayor contenido en Al (Td).

La intensidad de las señales asociadas a la formación de geles ricos en sílice es significativamente mayor en las pastas de OPC que en las AAS (ver Tabla 5.4.), partiendo de porcentajes de gel (C-S-H o C-A-S-H) similares (del orden del 50-65%), si las pastas de OPC curadas a 28 días presentan un grado de reacción de entre el 70 – 80% y asumiendo que alrededor de un 20% es debido a la formación de portlandita, el 50 - 60% restante es gel C-S-H (Ashet al. 1993, Taylor 1990). El proceso de descalcificación afecta en mayor medida al OPC que a las pastas de AAS, debido a las diferencias estructurales comentadas anteriormente entre el gel C-S-H y el gel C-A-S-H. Los geles C-A-S-H presentan menores relaciones Ca/Si (son geles más ácidos) y Al (Td) uniendo las cadenas de tobermorita lo que conduce a la formación de cadenas largas (ver Tabla 5.5.) y ,en general, estructuras muy densas (HD), mientras que el gel C-S-H es un gel más básico, con mayor relación Ca/Si y con empaquetamiento menos denso (LD y HD) (Puertas et al, 2011); siendo el calcio en estas últimas estructuras más fácilmente lixiviable, formando productos con muy bajo contenido en calcio, tipo gel de sílice.

La formación de estructuras con muy bajo contenido en calcio en las pastas de OPC coincide con los estudios previos realizados sobre este cemento por Puertas et al. (2012a). Dichos autores presentan los espectros de FTIR realizados sobre el OPC, donde se puede comprobar que el desplazamiento de la señal que se corresponde con las vibraciones de tensión asimétrica  $\nu_3$  Si-O va desde  $986\text{ cm}^{-1}$  hasta  $1008\text{ cm}^{-1}$ , tras 21 días de ensayo mientras que en las pastas de AAS, dicho desplazamiento alcanza los  $1003\text{ cm}^{-1}$ , indicando un mayor contenido en calcio y por lo tanto, demostrando que el gel C-A-S-H tiene una mayor resistencia al ataque de la disolución agresiva.

En cuanto al efecto de la disolución agresiva sobre las pastas de AAS, se puede observar en la Tabla 5.4. que a los 3 días el porcentaje de unidades  $Q^3$  y  $Q^4$  en las dos pastas es de entre el 15% y el 17%, pero a partir de los 9 días de interacción con el agresivo, dicha intensidad aumenta ligeramente en las AAS-C (15.3%, 16.2% y 17.0%) mientras que en las AAS-E este aumento es más drástico (16.9%, 20.0% y 22.3%). Por otra parte, los porcentajes de estas unidades a 21 días tras el ataque agresivo son menores que los observados en esas mismas condiciones para las pastas de OPC (48.5%).

Esas diferencias encontradas entre las pastas de AAS tras el ataque con la disolución agresiva se deben a las inherentes diferencias estructurales entre los geles C-A-S-H de las dos escorias encontradas a través del estudio de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  a  $t_0$ . El gel en las pastas de AAS-C presenta una mayor cantidad de Al (Td), siendo un gel más ácido, con cadenas más largas, con un mayor entrecruzamiento y por lo tanto más estable y resistente a estas condiciones de ataque.

En estudios previos sobre procesos de carbonatación (con descalcificación) de pastas de AAS, como consecuencia de la interacción del gel C-A-S-H con el  $\text{CO}_2$  se observó en los correspondientes espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS, la desaparición de las señales correspondientes a unidades  $Q^2(1\text{Al})$  y  $Q^3(1\text{Al})$ , indicando que el Al(Td) sale de la estructura del gel tras la carbonatación. En estos estudios con la disolución de  $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ , dichas señales no llegan a desaparecer, lo que indica que la exposición de las pastas de AAS a la disolución  $6\text{M}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es un proceso acelerado de lixiviación de calcio menos agresivo que el empleado en los ensayos de carbonatación (Palaciosy Puertas2006) aplicados en ese estudio.

La Figura 5.15 muestra la relación entre los porcentajes de unidades  $Q^3$  y  $Q^4$  (gel de sílice) obtenidos de la deconvolución de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS y las resistencias mecánicas de las pastas de OPC y AAS.

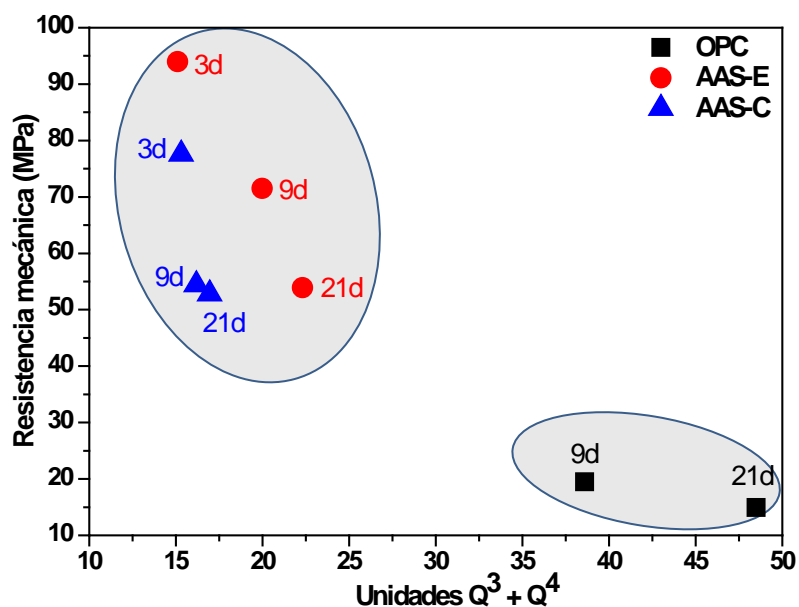


Figura 5.15. Relación entre las resistencias mecánicas de las pastas de OPC y AAS y los porcentajes de unidades  $Q^3$  y  $Q^4$  (gel de sílice)

Se puede observar que las pastas de OPC presentan un mayor contenido en unidades  $Q^3$  y  $Q^4$  de gel de sílice como consecuencia del proceso de descalcificación de las pastas, y muestran bajas resistencias mecánicas mientras que las pastas de AAS, con menores porcentajes de estas unidades, presentan o mantienen mejores resultados mecánicos.

5.1.2.7. Resultados de BSEM/EDX

A través de BSEM/EDX se determinaron las relaciones Ca/Si en los geles C-A-S-H de las pastas de AAS; cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.6., comparándolos con las relaciones obtenidas en las pastas de OPC (Puertas et al. 2012a) antes y después de ser sometidas al ataque de la disolución agresiva.

Tabla 5.6. Relaciones Ca/Si de los geles en las muestras expuestas a la disolución 6M de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

| Muestra | Zona       | Ca/Si          |                          |                          |                            |
|---------|------------|----------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
|         |            | t <sub>0</sub> | (t <sub>3</sub> ) 3 días | (t <sub>9</sub> ) 9 días | (t <sub>21</sub> ) 21 días |
| OPC     | Exterior   |                | --                       | 0.40-0.60                | 0.30-0.50                  |
|         | Intermedio | 1.7 ± 1.9      | --                       | 0.80-1.00                | 0.20-0.30                  |
|         | Centro     |                | --                       | 1.70-1.90                | 0.15-0.25                  |
| AAS-E   | Exterior   |                | 0.47 ± 0.09              | 0.41 ± 0.09              | 0.33 ± 0.08                |
|         | Intermedio | 0.85 ± 0.08    | 0.67 ± 0.09              | 0.48 ± 0.08              | 0.33 ± 0.05                |
|         | Centro     |                | 1.02 ± 0.07              | 0.98 ± 0.18              | 0.31 ± 0.07                |
| AAS-C   | Exterior   |                | 0.46 ± 0.10              | 0.43 ± 0.11              | 0.47 ± 0.11                |
|         | Intermedio | 1.15 ± 0.09    | 0.86 ± 0.12              | 0.58 ± 0.06              | 0.45 ± 0.10                |
|         | Centro     |                | 1.00 ± 0.10              | 0.65 ± 0.09              | 0.47 ± 0.10                |

A t<sub>0</sub> la relación Ca/Si del gel C-S-H en las pastas de OPC está cercana a 1.7, mientras que en los geles C-A-S-H procedentes de las pastas de AAS las relaciones Ca/Si varían en función de la naturaleza de la escoria de partida, presentando las pastas de AAS-E una relación Ca/Si alrededor de 0.85 y las de AAS-C alrededor de 1.15.

Los resultados mostrados en la Tabla 5.6 indican que, como era de esperar, las relaciones Ca/Si de los geles disminuyen al incrementarse el tiempo de ensayo, y debido a su mecanismo dicho ataque va desde el exterior de la probeta hacia el interior. En los tres sistemas se observa que el ataque no es completo en la probeta hasta los 21 días de interacción. A t<sub>9</sub> queda una región en el centro, en todas las muestras, que mantiene la relación Ca/Si del gel inicial. Estos datos muestran también que el descenso en la relación Ca/Si en las pastas de OPC es mucho más intensa que en las pastas de AAS; indicando más susceptibilidad a la interacción con la disolución de 6M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> del gel C-S-H que de los geles C-A-S-H. Esto concuerda con lo observado a través de RMN y con las mayores pérdidas de resistencia encontradas en estas pastas (ver Tabla 5.1).



Los geles C-A-S-H de las pastas de AAS-C presentan a  $t_0$  relaciones Ca/Si más altas que los de la escoria BFS-E (1.15 frente a 0.85), tras los primeros tres días de ataque la disminución en las relaciones Ca/Si es más drástica en el caso de las AAS-C, debido posiblemente al mayor contenido de Ca en el gel, pero a partir de 9 días, la descalcificación es más progresiva, manteniéndose en valores de aproximadamente 0.50. Esto se interpreta como que el gel que se va formando con la salida del calcio de la estructura, en las pastas de AAS-C, es un gel más compacto y estable debido al alto nivel de entrecruzamiento que presentan sus cadenas. A los 21 días de ataque, la relación Ca/Si de las pastas de AAS-C tiene un valor alrededor de 0.45 mientras que las pastas de AAS-E presentan relaciones del orden de 0.33, lo que supone un descenso del 60% con respecto a  $t_0$  en ambos casos.

Estos datos se pueden relacionar con los obtenidos para las resistencias mecánicas a compresión de las muestras, la pasta de escoria BFS-C (AAS-C) mostraba pérdidas de resistencia prácticamente iguales a 9 y 21 días de ensayo (32% y 34% respectivamente), mientras que en el caso de la escoria BFS (AAS-E), las pérdidas de resistencia eran del 27% a los 9 días y del 45% a los 21 días de ensayo.

Estos resultados no coinciden con los encontrados por Komljenovic et al. (2012) ya que dichos autores encuentran que las pastas de AAS a 60 días de interacción generan geles con relaciones Ca/Si alrededor de 0.30; mientras que en este estudio esas relaciones se encuentran a los 21 días de ensayo en los geles de AAS-E. Esto puede ser explicado debido a las diferentes relaciones líquido/sólido empleadas en la preparación de las pastas. Dichos autores emplean una relación  $l/s = 0.25$  mientras que en este estudio se empleó  $l/s = 0.44$ , lo cual implica un aumento de la porosidad, que contribuye a una mayor facilidad para la lixiviación del calcio, ya que, tal y como se indicó anteriormente, la lixiviación se considera envuelta en un proceso de difusión-disolución con frentes de disolución que se extienden por toda la estructura (Heukamp et al. 2001, Wan et al. 2013). También la diferencia entre los resultados aquí reportados y los de los diferentes autores se puede atribuir a las características propias de las escorias utilizadas, tanto en composición química como en reactividad.

La disminución en las relaciones Ca/Si observadas a través de esta técnica concuerdan con los resultados obtenidos a través de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS. Con el transcurso del tiempo de ataque de la disolución agresiva, la cantidad de Al (Td) aumenta (ver Figura 5.13.), indicando la formación de estructuras más ricas en Al y por lo tanto con menos calcio. El aumento en el porcentaje de Al

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

(Td) es mayor en el caso de las pastas de AAS-C que en las de AAS-E (15% en AAS-C frente a un 7% en las AAS).

A través de los resultados de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS (Figura 5.14 y Tablas 5.4) y BSEM/EDX (Tabla 5.6) se han encontrado diferencias estructurales entre los geles C-A-S-H de partida ( $t_0$ ) formados a partir de las dos escorias. El mayor porcentaje de unidades  $\text{Q}^2(1\text{Al})$  y  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  presentes en el gel C-A-S-H de las pastas de AAS-C evidencian un gel más polimerizado y con mayor contenido en Al(Td). Esto queda confirmado también con los resultados de LMC y relaciones  $\Sigma\text{Q}^2/\text{Q}^{1\text{gel}}$  (Tabla 5.5). Además el gel C-A-S-H formado en la pasta de AAS-C presenta un mayor contenido en calcio en su composición, con una relación Ca/Si de 1.15, un 35% superior a la del gel formado en la pasta de AAS-E (0.85).

Además se han podido determinar diferencias en los productos de reacción secundarios a partir de la activación de las dos escorias. Los resultados de  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS (Figura 5.13.) han demostrado la presencia de fases tipo hidrotalcita en las pastas de AAS-E, hecho que queda confirmado por el análisis de las relaciones Mg/Si y Al/Si de las dos escorias estudiadas que se representa en la Figura 5.16, en A) a  $t_0$  (28 días de curado) y en B) al final del ensayo de descalcificación. Una buena correlación entre las relaciones Mg/Si frente a Al/Si indica la existencia de fases secundarias tipo hidrotalcita, mientras que el corte de la recta de regresión de la nube de puntos con el eje positivo de las x revela la incorporación de Al en el gel C-S-H (Ben Haha et al 2011b; Komljenovic et al. 2012; Bernal et al. 2014c).

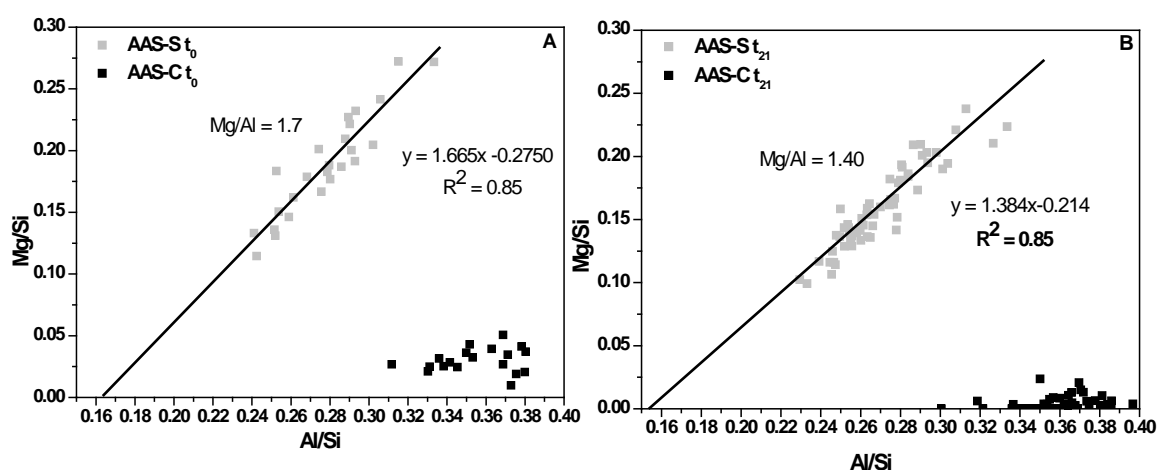


Figura 5.16. Relación Mg/Si frente a Al/Si en pastas de AAS A)  $t_0$  referencia, B)  $t_{21}$  degradado

Tal y como se puede comprobar en la Figura 5.16., las pastas de AAS-E mantienen una buena correlación, indicando la formación de fases tipo hidrotalcita pero la pendiente de la recta a  $t_0$  (Figura 5.16. A) es  $Mg/Al = 1.7$ . Este valor está fuera del rango indicado por Ben Haha et al (2011b) para hidrotalcitas formadas a partir de AAS (1.92 - 4.35), esto puede ser debido a la propia metodología de ensayo, ya que todas las probetas se prepararon y curaron en atmósfera inerte, sin  $CO_2$ . La recta de regresión  $t_0$  corta con el eje de las x en 0.17, lo que implica que además de en los productos secundarios de reacción, también hay aluminio formando parte del gel C-A-S-H.

En las pastas de AAS-C la cantidad de MgO es muy baja e insuficiente para formar compuesto tipo hidrotalcita mientras que el  $Al_2O_3$  es significativamente mayor que en las pastas de AAS-E, esto nos indica que la mayor parte del Mg y del Al se encuentra formando parte de los productos principales de reacción (Bernal et al. 2014c). Sin embargo, los resultados de ICP demuestran que se lixivia una gran cantidad de Mg tras el ataque, demostrando que no está ligado fuertemente a ninguna estructura.

Estos resultados coinciden con lo observado anteriormente a través de RMN, como se puede comprobar en la Tabla 5.4., el gel C-A-S-H de las pastas de AAS-C, a  $t_0$ , presenta mayor cantidad de unidades  $Q^2(1Al)$  y  $Q^3(1Al)$ . Mientras que, el porcentaje de Al (Oh), aluminio en compuestos tipo hidrotalcita, katoita, AFm o TAH, en las pastas de AAS-E es un 9% superior al encontrado en las de AAS-C.

Bernalet et al. (2014c) observaron que al aumentar el contenido de MgO de la escoria, como es el caso de la escoria BFS-E, disminuye el porcentaje de unidades  $Q^2(1Al)$  y  $Q^3(1Al)$  en el gel C-A-S-H ya que un porcentaje del aluminio se encuentra formando parte de fases tipo hidrotalcita y ATH (región Al(OH)).

Estas diferencias en los productos de reacción ( $t_0$ ) en las pastas de AAS explican el diferente comportamiento de las mismas, frente a su proceso de descalcificación. En general se observa (Figura 5.8. y Tabla 5.1.) que las pastas de AAS-C presentan una evolución resistente frente al medio agresivo mejor y más progresiva que las pastas de AAS-E. Esto es debido a las diferencias existentes en los geles de partida de ambas escorias y su evolución ante el agente agresivo.

Tras 21 días de contacto entre las pastas y la disolución agresiva, los productos secundarios de reacción experimentan ataque sin llegar a descomponerse, ya que sigue existiendo una buena correlación entre Mg/Si vs Al/Si (ver Figura 5.16.B)), pero la pendiente de la recta Mg/Al disminuye de 1.7 a 1.4, debido, muy probablemente a la lixiviación del Mg (ver Tabla 5.1).

En la Figura 5.17. se muestra la evolución de las unidades  $\Sigma Q^3 + Q^4$  (nAl) y  $\Sigma Q^2 + Q^2$  (1Al) extraídas de los resultados de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS en las pastas de AAS con el tiempo de ensayo, debido a la descalcificación de las mismas. Podemos observar que se produce un aumento de las unidades  $\Sigma Q^3 + Q^4$  (nAl) que indican el entrecruzamiento de las cadenas del gel C-A-S-H, evidenciándose además, que este efecto es superior en el gel procedente de la AAS-C. A tiempos de 9 y 21 días, los valores tienden a estabilizarse. Como consecuencia de la descalcificación de los geles C-A-S-H se produce además, el correspondiente descenso de las unidades  $Q^2$  y  $Q^2(1Al)$ .

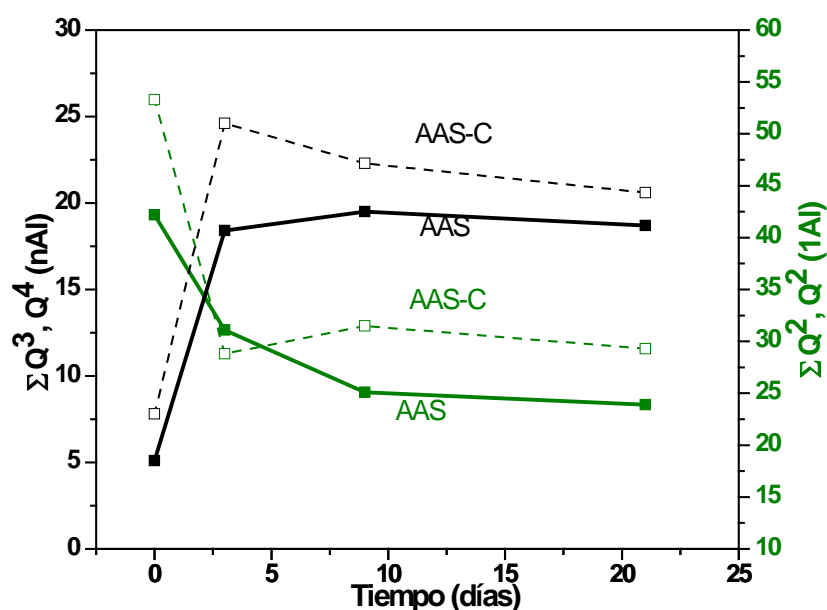


Figura 5.17. Evolución de las unidades  $\Sigma Q^3 + Q^4$  (nAl) y  $\Sigma Q^2 + Q^2$  (1Al) con el tiempo de ensayo

Los resultados obtenidos han demostrado que geles C-A-S-H con mayores contenidos de aluminio tetraédricamente coordinado son más resistentes al ataque por una disolución de 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

### 5.2. DURABILIDAD DE PASTAS DE CENIZAS VOLANTES ACTIVADAS ALCALINAMENTE

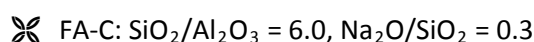
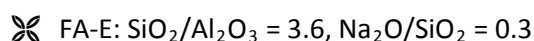
En este apartado se presentan los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento a primeras edades de pastas de AAFA preparadas con dos cenizas volantes (FA-E y FA-C) con diferente composición química y muy distinta pérdida por calcinación frente a una disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . El objetivo básico era conocer cómo es la interacción entre la disolución y las pastas de estos sistemas alcalinos a tiempos cortos y como dicho proceso de lixiviación se está produciendo a edades tempranas.

#### 5.2.1. Parte experimental: Materiales y metodología de ensayo

##### 5.2.1.1. Materiales

Se han utilizado un cemento Portland, CEM I 52.5R comercial (OPC), como referencia y dos cenizas volantes de diferente origen: FA-E y FA-C. La composición química y mineralógica de todos estos materiales se ha presentado en el Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral.

Las cenizas volantes fueron activadas con sendas disoluciones de waterglass, manteniendo las siguientes relaciones molares:



Estas relaciones han sido obtenidas incluyendo el sólido (cenizas volantes), un silicato sódico comercial (waterglass (Wg)( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ), de marca Merck con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,37$  y densidad = 1,36 g/mL y pastillas de NaOH (marca Panreac con un 98% pureza).

Para obtener una misma consistencia en ambas pastas de AAFA, ha sido necesario utilizar módulos  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  distintos, debido a la distinta composición química de las cenizas volantes, fundamentalmente al mayor contenido en inquemados que presenta la ceniza FA-C.

### 5.2.1.2. Metodología de ensayo

Se prepararon pastas de AAFA y OPC con las que se fabricaron probetas prismáticas de 1x1x6 cm con una relación líquido/sólido de 0.40 para todas las pastas. La metodología de preparación de las muestras en “atmosbag” es igual a la descrita en el apartado 5.1.1.2., a excepción de que estas pastas han sido curadas en estufa durante las primeras 20 horas a 85 °C, manteniendo en todo momento la atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. Las muestras se conservaron en cámara de humedad a 22 ± 2 °C y humedad del 99%. Las muestras tras 28 días (t<sub>0</sub>) se sometieron al mismo ensayo con la disolución agresiva de 6M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Las técnicas empleadas para la preparación y caracterización de los productos de reacción tras el ataque en medio ácido son las mismas que las descritas en el apartado 5.1.1.2.

## 5.2.2. Resultados y discusión

### 5.2.2.1. Resistencia mecánica a compresión

En la Figura 5.18 se muestra la evolución resistente de los tres sistemas analizados a las distintas edades de estudio. En la Tabla 5.7 se muestra el % de resistencia residual a las tres edades de ensayo con respecto a las probetas sin tratamiento.

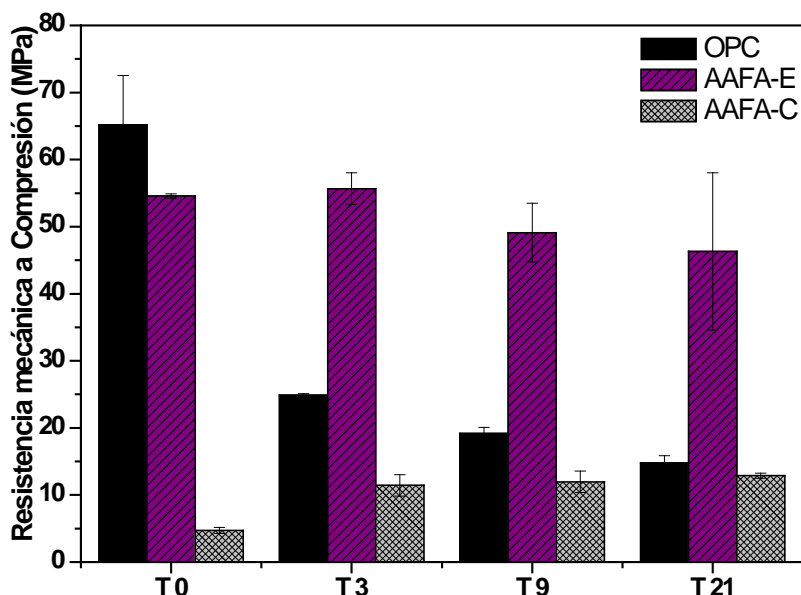


Figura 5.18. Resistencias mecánicas a compresión de los tres materiales estudiados

Tabla 5.7. Resistencia residual (%)

| Muestra | Resistencia residual (%) con respecto a $t_0$ |        |         |
|---------|---|--------|---------|
|         | 3 días  | 9 días | 21 días |
| OPC     | -62   | -70    | -77     |
| AAFA-E  | +2  | -10    | -15     |
| AAFA-C  | +143  | +154   | +173    |

Antes del ataque con la disolución de  $6M NH_4NO_3(t_0)$  se observa que ambas pastas de AAFA desarrollan a los 28 días de curado resistencias a compresión menores que las del OPC, del orden del 16% menor en las de AAFA-E y del 92% en las de AAFA-C. Esto es debido a las diferencias composicionales de las cenizas volantes (ver Tabla 3.1. y 3.3.), esencialmente en los diferentes valores de pérdida por calcinación que presentan esas cenizas (2.1% la FA-E y 14.7% la FA-C).

De acuerdo a Fernández-Jiménez y Palomo (2003a) las principales características que ha de tener una ceniza volante para conducir, tras su activación alcalina, a un material con buenas características mecánicas son: un porcentaje de inquemados inferior al 5% (dicho valor es muy superior en el caso de las FA-C), contenidos en  $Fe_2O_2$  inferiores al 10%, bajos contenidos en CaO, contenidos en  $SiO_2$  reactivos entre el 40-50%, porcentaje de partículas con tamaño inferior a 45  $\mu m$  entre 80-90% y altos contenidos en fase vítrea (>45%), características que cumplen ambas cenizas volantes.

Tal y como ocurría con las pastas de AAS, el tratamiento aplicado con la disolución  $6M NH_4NO_3$  es mucho más agresivo para las pastas de OPC que para las de AAFA. Incluso, a los 3 días de interacción, donde las pastas de OPC han perdido el 62% de las resistencias mecánicas a compresión; las de AAFA-Ese mantienen prácticamente constantes, mientras que las pastas de AAFA-C aumentan su resistencia en un 142%, indicando que mientras que en las pastas de OPC este proceso de deterioro se manifiesta de manera muy intensa desde los primeros momentos, en las pastas de AAFA la interacción con la disolución ácida no solo no es nociva sino que las pastas continúan su desarrollo resistente.

A partir de los 3 días de ensayo, las pastas de AAFA-E empiezan a verse afectadas por la interacción con el medio ácido, observándose pérdidas de resistencia del 10 y del 15% a  $t_{21}$ , muy por debajo de las pérdidas observadas en el OPC (ver Tabla 5.7.). Las pastas de AAFA-C continúan ganando resistencia en contacto con la disolución agresiva llegando a valores de un 173% superior a los encontrados en las pastas sin tratamiento (tras los iniciales 28 días de curado).

5.2.2.2. Porosidad por intrusión de mercurio (PIM)

Los resultados en cuanto a la porosidad total de las muestras (OPC y AAFA-E) así como a la distribución de la porosidad se muestran en la Figura 5.19. Debido al elevado contenido en poros grandes en las probetas de AAFA-C, no fue posible obtener la porosidad por intrusión de mercurio ya que, estos poros se encuentran llenos de líquido que imposibilita conseguir el nivel de vacío necesario para la preparación de las muestras antes de la medida de su porosidad.

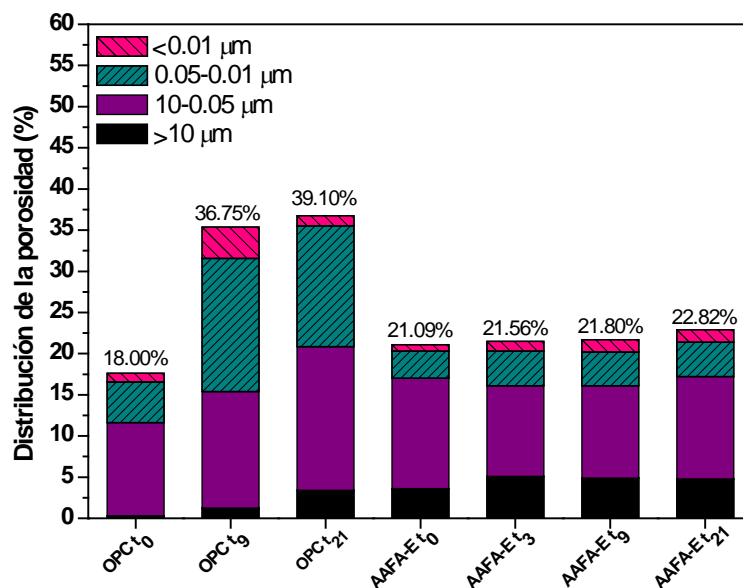


Figura 5.19. Porosidad y distribución del tamaño de poro con el tiempo de lixiviación (t<sub>0</sub> a t<sub>21</sub>) en pastas de OPC y AAFA-E

La porosidad total de las muestras de AAFA-E a t<sub>0</sub> es superior a la de OPC, y con mayor proporción de poros grandes. Con el transcurso del tiempo de interacción con la disolución agresiva, la porosidad de las muestras de cenizas activadas aumenta muy ligeramente, siendo este aumento, no superior tras 21 días de tratamiento, al 8%. La distribución porosa se mantiene prácticamente constante con el tiempo de ataque aumentando, en mayor medida, y tal y como ocurría en las pastas de OPC, la proporción de poros grandes (> 10 μm).

Este ligero aumento de la porosidad, con respecto al aumento observado en el OPC, se corresponde con lo observado en las resistencias mecánicas a compresión (ver Figura 5.18 y Tabla 5.7.), donde se observaba cómo la caída de resistencias en el OPC era muy superior a la experimentada por las pastas de AAFA-E.



### 5.2.2.3. Composición de los líquidos lixiviados y porcentaje de productos de reacción de las pastas de AAFA

Se analizaron a través de ICP alícuotas de los líquidos de conservación con el fin de evaluar la proporción de iones lixiviados.

Al igual que con las pastas de AAS el porcentaje de cationes lixiviados (Ca, Al y Mg) se ha calculado a partir de la composición química de los materiales de partida (FA-E y FA-C) y de su porcentaje de productos de reacción a  $t_0$ .

Para calcular el porcentaje de productos de reacción, se empleó un ataque con HCl 1:20 (en volumen) (Criado et al. 2007b). Este procedimiento separa los productos de reacción (zeolitas y gel N-A-S-H) que se disuelven en el ácido mientras que permanecen en el residuo insoluble la ceniza volante sin reaccionar y las fases no reactivas (cuarzo y mullita).

El procedimiento experimental consiste en someter a un gramo de la pasta de AAFA a la acción de 250 mL de HCl 1:20 mediante agitación durante 3 horas, transcurrido este tiempo, la disolución se filtra y se lava con agua desionizada hasta pH neutro. El papel de filtro que contiene el residuo insoluble se calcina en un horno a 1000 °C durante 1 hora. El porcentaje de fase disuelta se calcula a través de la pérdida de peso mediante la Ecuación 5.2.:

$$IR (\%) = P_{\text{final}}/P_{\text{inicial}} \times 100 \text{Ecuación 5.1.}$$

$$\alpha (\%) = 100-IR(\%) \text{Ecuación 5.2.}$$

Donde:

$P_{\text{inicial}}$  es el peso inicial de la muestra,  $P_{\text{final}}$  es el peso del residuo insoluble tras el ataque de HCl y la calcinación, IR es el porcentaje de ceniza volante sin reaccionar y  $\alpha$  es el porcentaje de productos de reacción.

En la Tabla 5.8. se presentan el porcentaje de productos de reacción obtenidos de acuerdo a la metodología descrita para ambas cenizas volantes activadas tras 28 días ( $t_0$ ).

Tabla 5.8. Porcentaje de productos de reacción generados tras la activación alcalina en las pastas de AAFA

|                                | AAFA-E | AAFA-C |
|--------------------------------|--------|--------|
| <b>Porcentaje de productos</b> | 32.87% | 40.65% |

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

El mayor porcentaje de productos de reacción generados en las pastas de AAFA-C frente a las de AAFA-Ees debido al contenido de inquemados que presentan estas cenizas (14.7% frente a 2.1%, ver Tabla 3.5.). La materia orgánica puede absorber parte de la disolución activadora (que contiene altas concentraciones de silicatos), formándose cadenas más polimerizadas de silicatos (tipo gel de sílice) que al disolverse en el medio ácido empleado en este ataque, sobreestiman el porcentaje de productos de reacción de las pastas de AAFA-C.

En la Tabla 5.9. se muestran los porcentajes de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  lixiviados en la disolución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a las tres edades de ensayo, así como los porcentajes de estos cationes lixiviados en las pastas de OPC; datos del artículo de Puertas et al. (2012a). Se analizó el contenido en estos iones ya que, de acuerdo a la bibliografía (Bascarevic et al. 2013, Bortnovsky et al. 2008 y Sazama et al. 2011) son los elementos alcalinos y alcalinotérreos los que pueden ser más fácilmente extraídos de la estructura de los geles por medio de esta disolución.

Tabla 5.9. Cationes lixiviados a cada edad de ensayo (% peso)

| Muestra | Tiempo (días) | Ca    | Al    | Mg   |
|---------|---------------|-------|-------|------|
| OPC     | 9             | 70.00 | n.d   | n.d  |
|         | 21            | 82.00 | n.d   | n.d  |
| AAFA-E  | 3             | 7.47  | < 0.1 | 0.88 |
|         | 9             | 13.40 | < 0.1 | 2.04 |
|         | 21            | 18.90 | < 0.1 | 3.69 |
| AAFA-C  | 3             | 2.59  | < 0.1 | 0.03 |
|         | 9             | 7.00  | < 0.1 | 0.11 |
|         | 21            | 5.97  | < 0.1 | 0.13 |

n.d.: No determinado

Estos resultados muestran que, al igual que ocurría con las pastas de AAS, después de la interacción de las pastas con la disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , las pastas de OPC lixivian mayor cantidad de cationes que las pastas de AAFA. Comparando los resultados obtenidos en este estudio con aquellos referidos por Puertas et al. 2012a, se observa que el Ca lixiviado en las pastas de AAFA-E y AAFA-C es mucho menor que el lixiviado en las pastas de cemento Portland gris (82%), blanco (87%) y  $\text{C}_3\text{S}$  ( $\approx 100\%$ ). También es cierto que el contenido en CaO de las cenizas volantes es del 2.7% en FA-E y del 0.8% en FA-C, muy inferior al contenido de CaO en el OPC (64.0%).

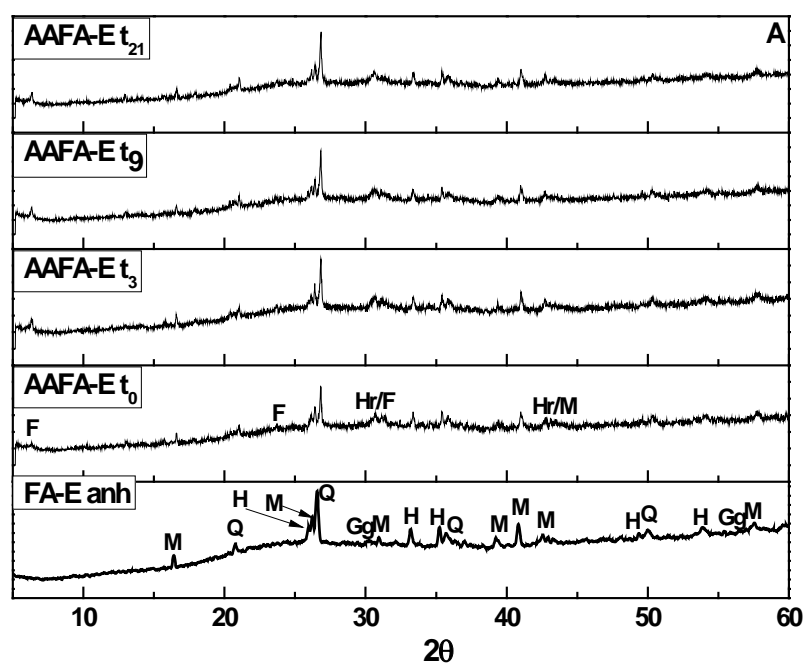
Las pastas de AAFA lixivian Ca y Mg tras su interacción con la disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , pero siempre en cantidades inferiores a las encontradas en las pastas de OPC. Comparando entre las pastas de AAFA, la cantidad de cationes  $\text{Ca}^{2+}$  lixiviados de las pastas de AAFA-Ees del orden del

50 – 70 % superior al de las pastas de AAFA-C, pero no sobrepasa nunca el 20% en el caso de las AAFA-E y el 7% en las pastas de AAFA-C, frente al 82% encontrado en las pastas de OPC. El porcentaje de  $Mg^{2+}$  lixiviado es inferior al 4% en todos los casos y el porcentaje de  $Al^{3+}$  lixiviado por estas pastas es siempre inferior al 0.01%.

Estos resultados, en cuanto a que las pastas de AAFA no lixivien aluminio, coinciden con los encontrados por Bascarevic et al (2013), dichos autores observaron que las pastas de AAFA sometidas a la acción de 6M  $NH_4NO_3$  no lixivaban aluminio, y concluyeron que este catión permanecía formando parte de la estructura de la pastas como hidróxido de aluminio hidratado “extra-framework” donde actúa como balance de carga.

#### 5.2.2.4. Resultados de DRX

En la Figura 5.20. se muestran los difractogramas de rayos X de las pastas de cenizas volantes activadas alcalinamente, antes ( $t_0$ ) y después de la exposición a la disolución agresiva de nitrato amónico ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ ).



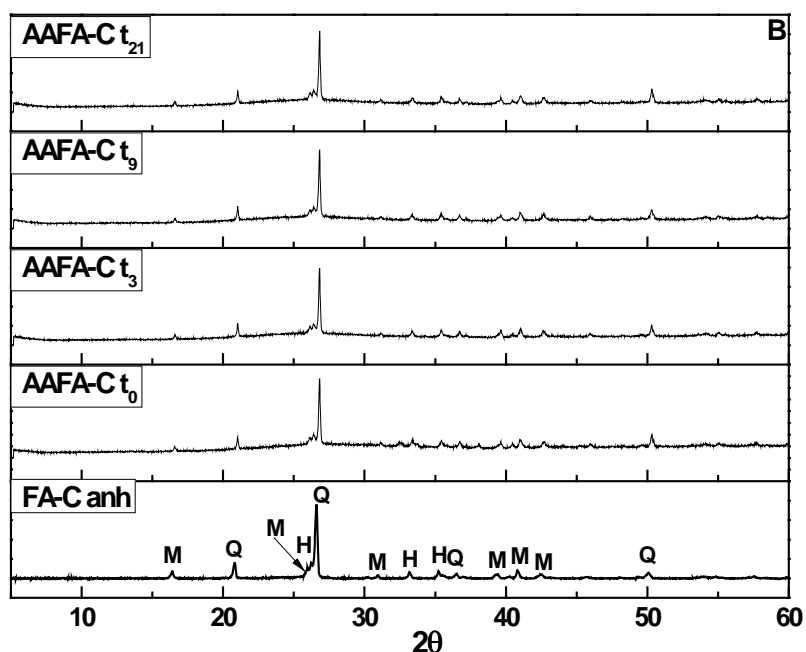


Figura 5.20. Análisis mineralógico a través de DRX de las pastas de A)AAFA-E y B)AAFA-C

Leyenda: M = mullita; Q = cuarzo; H = hematite; Gg = magnetita; F = faujasita; Hr = Herschelita

A través de DRX se pueden observar diferencias entre las dos cenizas volantes anhidras. La ceniza FA-E presenta un halo amorfo alrededor de  $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ , que coincide con la fase vítrea de esta ceniza mientras que en la ceniza FA-C dicho halo presenta una menor intensidad. En ambas cenizas se observan también las líneas de difracción correspondientes al cuarzo ( $\text{SiO}_2$   $2\theta = 21.79^\circ, 27.69^\circ$  y  $40.86^\circ$ ) a la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$   $2\theta = 16.43^\circ, 25.97^\circ$  y  $26.27^\circ$ ), a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $2\theta = 33.15^\circ, 35.61^\circ$  y  $54.09^\circ$ ) y a la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $2\theta = 30.09^\circ, 35.42^\circ$  y  $62.52^\circ$ ).

En el caso de las pastas de AAFA-E se detectan también las líneas de difracción correspondientes a las zeolitas faujasita ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   $2\theta = 6.176^\circ, 15.506^\circ, 23.46^\circ$ ) y herschelita ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$   $2\theta = 20.543^\circ, 30.485^\circ, 30.840^\circ$ ), ambos productos secundarios de la activación alcalina de las cenizas volantes.

A medida que transcurre el tiempo de interacción con el agresivo se observa que el halo amorfo permanece prácticamente constante en ambas pastas de AAFA. Esto muestra que la disolución agresiva de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  no parece afectar prácticamente a estas pastas de cenizas volantes activadas. De igual manera, las fases cristalinas de ambas cenizas no se ven afectadas por la disolución agresiva ya que se detectan sus líneas de difracción a todas las edades de ensayo.

## 5.2.2.5. Resultados de FTIR

Los resultados de FTIR de las pastas de AAFA-E y AAFA-C, antes y tras el contacto con la disolución agresiva de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , se muestran en la Figura 5.21.

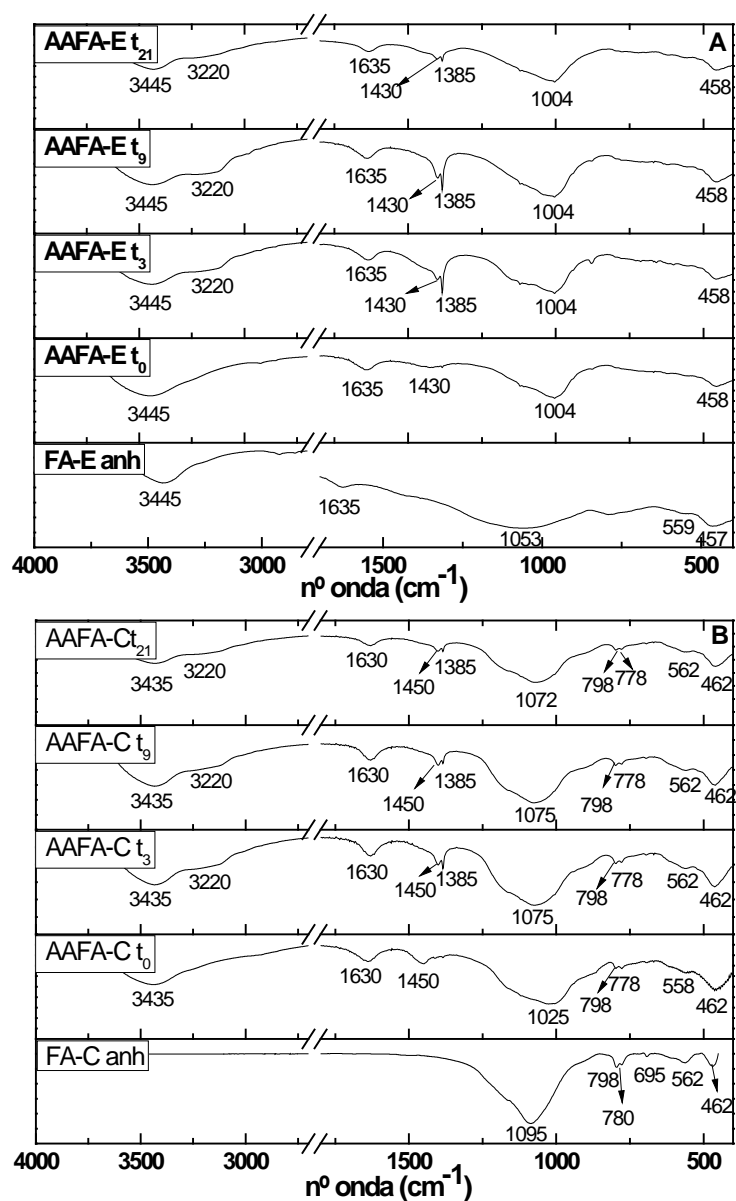


Figura 5.21. Espectros de FTIR de A) AAFA-E y B) AAFA-C, muestras anhidras (FA-E y FA-C), de control ( $t_0$ ) y tras 3, 9 y 21 días de interacción con el agresivo ( $t_3$ ,  $t_9$  y  $t_{21}$ ).

A través del estudio de los espectros IR se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica ( $\nu_3$  H-O-H) y de flexión ( $\nu_4$  H-O-H) de las moléculas de  $H_2O$ , centradas en  $3435\text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $1635\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Así como trazas de carbonatos que se identifican mediante la banda ancha que aparece alrededor de  $1430\text{ cm}^{-1}$ , y que es atribuida a las vibraciones de tensión asimétrica ( $\nu_3$  O-C-O) de los grupos funcionales  $CO_3^{2-}$ . Al igual que en el caso de las pastas de AAS, la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos carbonato no aumenta con el transcurso del tiempo de reacción, de nuevo, confirmando que el montaje empleado minimiza el contacto con el  $CO_2$ .

La activación alcalina de las cenizas volantes induce al desplazamiento de la banda ancha alrededor de  $1053\text{ cm}^{-1}$  y  $1095\text{ cm}^{-1}$ , en FA-Eanh y FA-C anh respectivamente, asignada a las vibraciones de tensión asimétrica  $\nu_3$  T-O-T (T = Si, Al), hacia menores números de onda,  $1004$  y  $1025\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Ello es debido a la formación del denominado gel N-A-S-H, principal producto de la activación alcalina de las cenizas volantes. Según Fernández-Jiménez y Palomo (2005f) la posición exacta de dicha banda viene determinada por la relación Si/Al en los productos de reacción (gel N-A-S-H) y más concretamente por la cantidad de átomos de  $Al^{3+}$ . La sustitución de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  induce una reducción en el ángulo T-O-T y por lo tanto el desplazamiento de dicha banda a menores números de onda.

La posición de la banda de tensión asimétrica  $\nu_3$  T-O-T (T = Si, Al), en ambas pastas, indica que el gel N-A-S-H formado en ellas presenta distintas relaciones Si/Al. En las pastas AAFA-C, dicha banda se encuentra centrada en  $1025\text{ cm}^{-1}$ , indicando un mayor número de enlaces Si-O y por lo tanto un gel más rico en  $SiO_2$  que el que se forma en las pastas de AAFA-E, cuya banda presenta el mínimo en  $1004\text{ cm}^{-1}$ , debido a la mayor proporción de enlaces Al-O.

La banda que aparece entre  $457 - 462\text{ cm}^{-1}$  en las cenizas anhidras, asignada a las vibraciones de flexión T-O, no sufre apenas modificaciones tras la activación alcalina, esta banda da idea del grado de amorfización de la muestra, aunque la cantidad de material amorfo que forma parte de la ceniza volante inicial decrezca, es sustituido por el material amorfo del gel N-A-S-H, por lo que la posición de dicha banda permanece prácticamente invariable (Fernández-Jiménez y Palomo 2005f). Por el contrario, la banda ancha que aparece entre  $800$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  en FA-Eanh y  $562\text{ cm}^{-1}$  en FA-C anh, que se corresponde con las vibraciones de los tetraedros (Si-O-Al, Si-O-Si) y con fragmentos de aluminosilicatos, sí se ve afectada por la activación alcalina, desapareciendo en el caso de la ceniza volante FA-E y desplazándose hacia menores números de onda en la ceniza volante FA-C, debido a los cambios ocasionados en este tipo de estructuras por la activación alcalina.

En el caso de las pastas de AAFA-C, la doble banda con máximos en 798 y 780  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la presencia de cuarzo.

A través de esta técnica, no se observan cambios en las pastas de AAFA-E tras permanecer en contacto con la disolución agresiva, la banda de tensión asimétrica  $\nu_3$  T-O-T (T = Si, Al) no se ve desplazada, confirmando lo ya observado a través de ICP-OES, es decir, que la disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  no es capaz de extraer el aluminio del gel N-A-S-H.

Por el contrario, en las pastas de AAFA-C sí se pueden observar modificaciones en la banda de tensión asimétrica  $\nu_3$  T-O-T (T = Si, Al). A partir de los primeros 3 días de interacción con la disolución agresiva se observa un desplazamiento de dicha banda desde 1025  $\text{cm}^{-1}$  ( $t_0$ ) hasta 1075  $\text{cm}^{-1}$  ( $t_3$  y  $t_9$ ) y 1072  $\text{cm}^{-1}$  ( $t_{21}$ ), indicando la formación de un mayor número de enlaces Si-O en el gel.

El aumento del contenido de silicio en el gel N-A-S-H puede suceder de una forma análoga al proceso de “dealuminización” de las zeolitas: El  $\text{NH}_4^+$  de la disolución agresiva promueve la protonación del gel, seguida de la pérdida de amoníaco gaseoso. Esta protonación debilita los enlaces Al-O, que en presencia de agua, puede migrar desde la red cristalina en forma de especies hidratadas de hidróxidos de aluminio. Las vacantes formadas en la red se ocupan con silicios que o bien migran desde otras posiciones o bien son incorporados desde la disolución porosa (Engelhardt y Michel 1987).

Al igual que ocurría en las pastas de AAS y OPC (Puertas et al. 2012a), a causa de la interacción de las pastas con la disolución agresiva 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , aparece una banda centrada en 1385  $\text{cm}^{-1}$ , característica de las vibraciones de tensión asimétrica ( $\nu_3$  N-O) de los grupos nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), muy probablemente del  $\text{NaNO}_3$  formado a partir de los iones  $\text{Na}^+$  que se encuentran en exceso en la disolución alcalina y los grupos nitrato.

Con el objetivo de estudiar de forma cuantitativa el efecto de la disolución agresiva sobre las pastas de AAFA a través de los espectros de FTIR, se realizó un análisis de las bandas de absorción, en el rango de entre 1200 y 850  $\text{cm}^{-1}$ , de las dos cenizas volantes sin activar, a  $t_0$  y tras 21 días de contacto con la disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . A través de la deconvolución de dicha banda en sus componentes gaussianas empleando el procedimiento descrito inicialmente por Kucherov y Kochubei (1983) y, en este caso, el programa informático Origin 7.5 de acuerdo al método empleado por Perez et al. (2014), para todas las operaciones matemáticas.

Dicho procedimiento consiste en realizar un análisis preliminar de la banda de absorbancia, previamente normalizada para hacer comparables los resultados, a través de su segunda derivada, con la que se obtienen las posiciones exactas de los máximos de las bandas del espectro original. Al derivar la señal se incrementa el nivel del ruido de la muestra, con lo que fue necesario aplicar el filtro Savitzky-Golay (nivel 10) para suavizar las curvas.

El número final de componentes gaussianas así como sus posiciones y anchuras se determinaron empleando iteraciones sucesivas. Se debe comprobar la bondad del ajuste mediante la comparativa entre la segunda derivada de la banda de absorbancia original y la segunda derivada de la curva resultante del ajuste mediante gaussianas, un ejemplo de ello se muestra en la Figura 5.22.

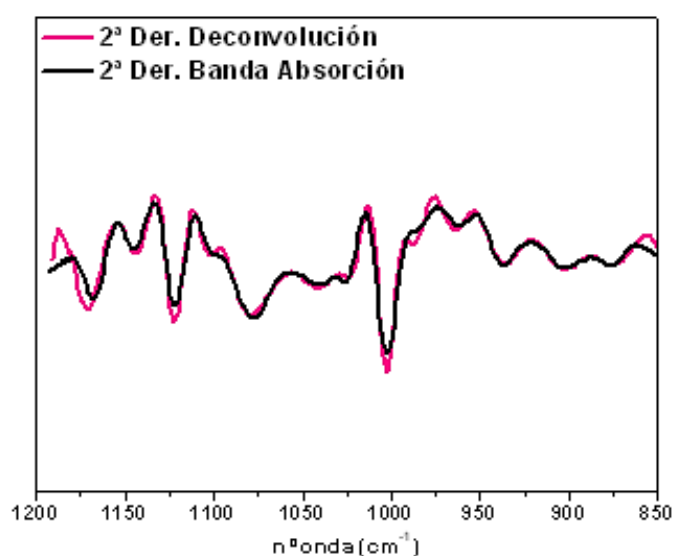


Figura 5.22. Comparativa entre la 2ª derivada de la banda de absorción y la resultante del ajuste

En la Figura 5.23. se muestran las bandas de absorción estudiadas así como su correspondiente segunda derivada.



## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

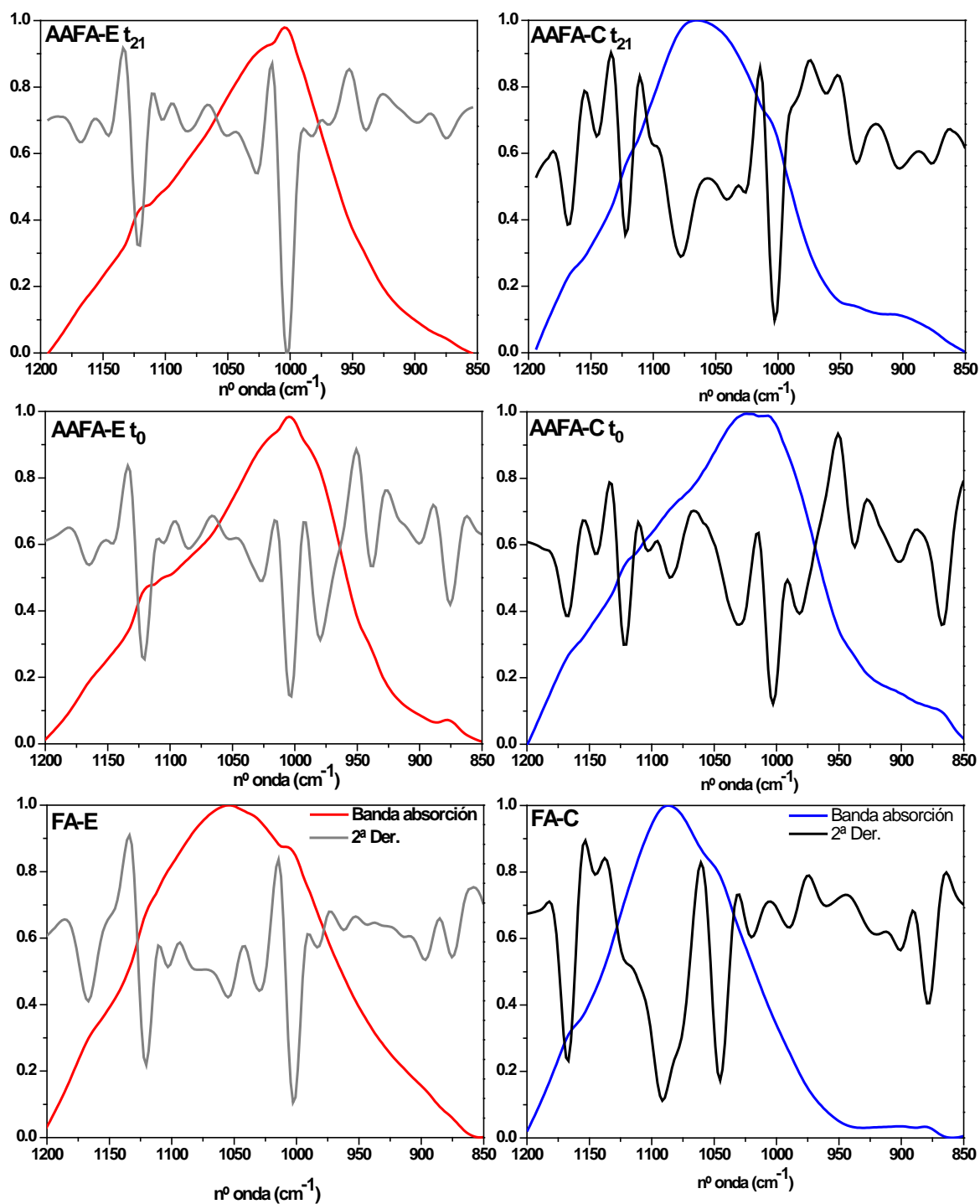


Figura 5.23. Banda de absorción, entre 1200 y 850 cm<sup>-1</sup>, de las cenizas volantes y su segunda derivada

Tal y como se comentó anteriormente, al derivar la banda de absorción se resuelve la señal y se pueden localizar el número de picos de los que está compuesta así como su posición.

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En la Figura 5.24. se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de absorbancia deconvolucionadas en sus componentes de las dos cenizas sin activar. Las posiciones de las bandas así como su asignación se presentan en las Tablas 5.10. (FA-E) y 5.11. (FA-C), respectivamente.

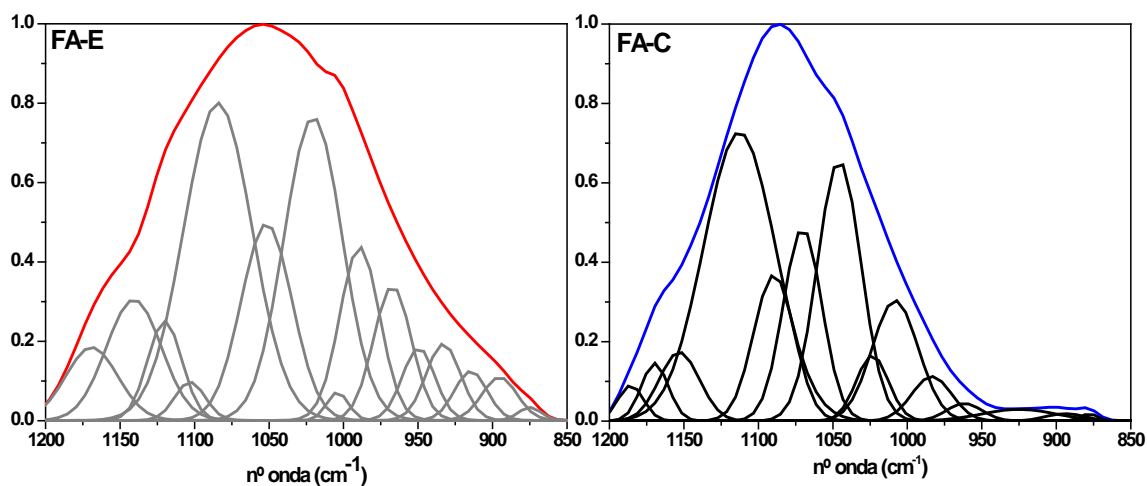


Figura 5.24. Espectros de FITR de las pastas de AAFA deconvolucionados

Tabla 5.10. Asignación de bandas de las pastas de AAFA-E

|    | FA-E                        | AAFA-E t <sub>0</sub>       | AAFA-E t <sub>21</sub>      | Asignación                               | Referencia                  |
|----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|
|    | nº onda (cm <sup>-1</sup> ) | nº onda (cm <sup>-1</sup> ) | nº onda (cm <sup>-1</sup> ) |  |                             |
| 1  | 875                         | 875                         | 876                         | O-C-O (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )   | Gadsden (1975)              |
| 2  | 895                         | 901                         | 899                         | T-O (T = Si, Al)                         | Markovic (2003)             |
| 3  | 915                         | 918                         | 922                         | Al-O (AlO <sub>4</sub> ) mullita         | Voll (2002)//Gadsden (1975) |
| 4  | 933                         | 936                         | 938                         | Si-O (anillos 3 miembros silicatos)      | Sitarz (2000)               |
| 5  | 950                         |                             |                             | Si-O <sup>-</sup> (Al)                   | Handke (1994)               |
| 6  | 967                         |                             |                             | T-O (T = Si, Al)                         | Markovic (2003)             |
|    |                             |                             | 975                         | Al-O (Al(OH) <sub>3</sub> )              | Gadsden                     |
|    |                             | 983                         | 985                         | Si-O-Al                                  | Handke (1994)               |
| 7  | 989                         | 992                         |                             | Si-O-Al                                  | Handke (1994)               |
| 8  | 1004                        | 1003                        | 1004                        | Si-O-Al                                  | Handke (1993)               |
| 9  | 1020                        | 1019                        | 1018                        | Si-O <sup>-</sup> (Si)                   | Handke (1994)               |
| 10 | 1052                        | 1047                        | 1052                        | Si-O <sup>-</sup> (Si)                   | Handke (1995)               |
| 11 | 1084                        | 1084                        | 1091                        | Si-O cuarzo// Si-O (SiO <sub>4</sub> )   | Gadsden (1975)              |
| 12 | 1103                        | 1112                        | 1109                        | Si-O-Si                                  | Handke (1993, 1994)         |
| 13 | 1120                        | 1122                        | 1121                        | Si-O-Si                                  | Handke (1994)               |
| 14 | 1145                        | 1140                        | 1138                        | Si-O (SiO <sub>4</sub> ) /mullita/cuarzo | Voll(2002)//Gadsden (1975)  |
| 15 | 1170                        | 1174                        | 1165                        | Si-O (SiO <sub>4</sub> ) cuarzo          | Gadsden (1975)              |

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Tabla 5.11. Asignación de bandas de las pastas de AAFA-C

|    | FA-C                           | AAFA-C t <sub>0</sub>          | AAFA-C t <sub>21</sub>         | Asignación                                  | Referencia                 |
|----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|----------------------------|
|    | nº onda<br>(cm <sup>-1</sup> ) | nº onda<br>(cm <sup>-1</sup> ) | nº onda<br>(cm <sup>-1</sup> ) |   |                            |
| 1  | 878                            | 868                            | 875                            | O-C-O (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )      | Gadsden (1975)             |
| 2  | 909                            | 896                            | 904                            | Al-O (AlO <sub>4</sub> ) mullita            | Voll(2002)//Gadsden (1975) |
|    |                                | 941                            | 941                            | Si-O terminales                             | Pérez (2002)               |
| 3  | 960                            | 967                            | 967                            | T-O (T = Si, Al)                            | Markovic (2003)            |
| 4  | 974                            |                                |                                | Al-O (Al(OH) <sub>3</sub> )                 | Gadsden (1975)             |
| 5  | 998                            | 989                            | 991                            | Si-O-Al                                     | Handke (1994)              |
|    |                                | 1004                           | 1003                           | Si-O-Al                                     | Handke (1993)              |
| 6  | 1027                           | 1027                           | 1016                           | Si-O <sup>-</sup> (Si)                      | Handke (1994)              |
| 7  | 1047                           | 1057                           | 1033                           | Si-O <sup>-</sup> (Si)                      | Handke (1995)              |
| 8  | 1092                           | 1094                           | 1083                           | Si-O (SiO <sub>4</sub> )                    | Pérez (2002)               |
| 9  | 1114                           | 1103                           | 1108                           | Si-O (SiO <sub>4</sub> )/Si-O-Si            | Handke (1993, 1994)        |
|    |                                | 1120                           | 1122                           | Si-O-Si                                     | Handke (1994)              |
|    |                                | 1138                           | 1140                           | Si-O (SiO <sub>4</sub> )<br>/mullita/cuarzo | Voll(2002)//Gadsden (1975) |
| 10 | 1153                           |                                |                                | Si-O (SiO <sub>4</sub> )                    | Pérez (2002)               |
| 11 | 1169                           | 1165                           | 1171                           | Si-O (SiO <sub>4</sub> ) cuarzo             | Gadsden (1975)             |
| 12 | 1186                           |                                |                                | Si=O  | Handke (1994)              |

La banda de absorción de la ceniza volante FA-E (1200- 850 cm<sup>-1</sup>) se ha deconvolucionado en 15 componentes mientras que la de la ceniza FA-C en 12. En ambas se detectan las bandas asociadas a la mullita alrededor de 915 y 1145 cm<sup>-1</sup> (Voll et al. 2002, Gadsden 1975) y al cuarzo (1084, 1145 y 1170 cm<sup>-1</sup>) (Gadsden 1975). El resto de las componentes se asignan a distintos enlaces T-O (T = Si, Al). Las bandas centradas alrededor de 990 y 1000 cm<sup>-1</sup> se asignan a la tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Al en aluminosilicatos, las bandas alrededor de 1020 y 1050 cm<sup>-1</sup> se corresponde con enlaces puente rotos Si-O<sup>-</sup> (Si) debido a la inclusión de cationes modificadores de red en la estructura de los vidrios amorfos, y por otra parte, las bandas alrededor de 1103 y 1120 cm<sup>-1</sup> se asigna a las bandas de tensión (Si-O-Si) en aluminosilicatos (Handke et al. 1994 y Handke y Mozgawa 1993, 1995). De acuerdo con Criado et al. (2006) la banda asociada a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O en la fase vítrea de las cenizas volantes aparece alrededor de 996 cm<sup>-1</sup>, lo que concuerda con las bandas asociadas a enlaces Si-O-Al indicadas anteriormente.

A partir de las componentes gaussianas obtenidas de la deconvolución de los espectros se han calculado sus porcentajes de área relativos. En la Figura 5.25. se representan dichos porcentajes en función del número de onda al que aparecen, en el caso de la ceniza FA-E anhidra y lapasta AAFA-E a  $t_0$ .

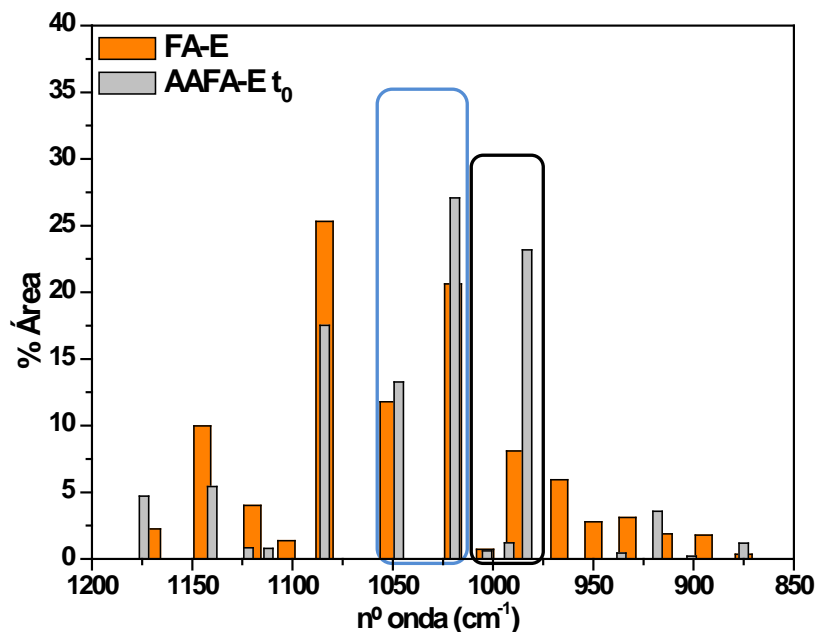


Figura 5.25. Porcentaje de área de las componentes gaussianas (FA-E y AAFA-E)

A través de la Figura 5.25. se pueden observar los cambios ocasionados al activar alcalinamente la ceniza volante FA-E, siendo especialmente significativos en dos zonas del espectro que se han enmarcado en sendos recuadros (azul y negro).

Una de las zonas del espectro deconvolucionado de FTIR que ha sufrido cambios significativos debido a la activación alcalina se ha recuadrado en color azul, en ella se han incluido las dos bandas correspondientes a los enlaces rotos Si-O<sup>-</sup>(Si) (1020 y 1052 cm<sup>-1</sup>). Dichas bandas se desplazan hacia menores números de onda y ganan área relativa debido a la incorporación de aluminio durante la formación del gel N-A-S-H.

En el recuadro de color negro se engloban las bandas asignadas a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Al en 989 y 1004 cm<sup>-1</sup> que se corresponden con la fase vítrea de la ceniza volante. La banda centrada en 989 cm<sup>-1</sup> se desplaza hacia mayores números de onda (992 cm<sup>-1</sup>) perdiendo, a su vez, la mayor parte de su área relativa, mientras que la segunda banda asignada a estas vibraciones Si-O-Al (1004 cm<sup>-1</sup>) permanece prácticamente constante tanto en número de onda como en área. Debido a la formación del gel N-A-S-H se observa la aparición de una nueva banda, centrada en 983 cm<sup>-1</sup>, que se asigna también a estas vibraciones Si-O-Al. Estos

desplazamientos de las bandas provocan que la envolvente global se desplace hacia menores números de onda (ver Figura 5.21.).

En la Figura 5.26. se representan los porcentajes de área relativa de la ceniza FA-C anhidra y la pasta AAFA-C a  $t_0$ .

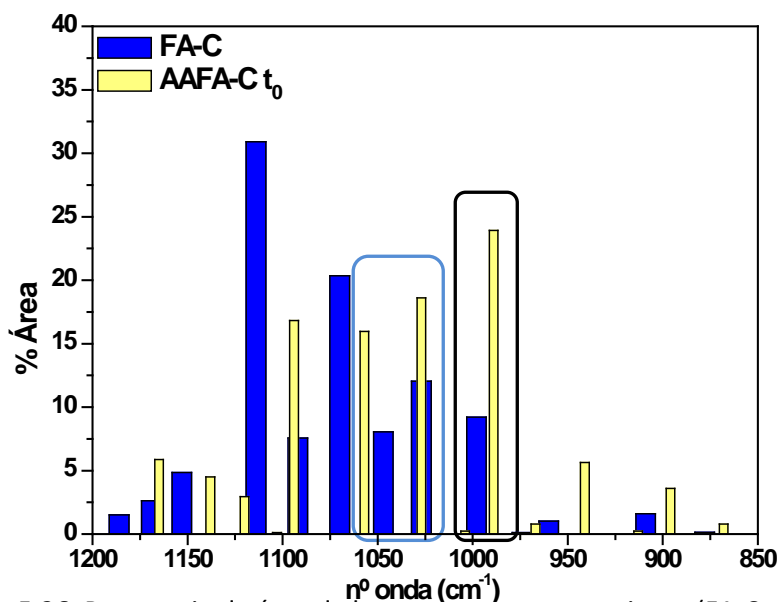


Figura 5.26. Porcentaje de área de las componentes gaussianas (FA-C y AAFA-C)

Al igual que en el caso de la ceniza FA-E, los cambios más significativos debidos a la activación alcalina se encuadran en dos zonas (azul y negra).

Las bandas correspondientes a los enlaces Si-O<sup>-</sup>(Si), recuadradas en azul se encuentran centradas en 1027 y 1047 cm<sup>-1</sup> y sufren un desplazamiento hacia mayores números de onda. Este hecho indica un enriquecimiento en silicio del gel N-A-S-H (García-Lodeiro et al. 2009). De modo global esto ya fue observado previamente a través de los espectros de FITR (ver Figura 4.21.).

En la zona recuadrada en negro se engloban las vibraciones Si-O-Al, asignadas a la fase vítrea de la ceniza, en este caso, se observa una sola banda que se encuentra centrada en 998 cm<sup>-1</sup>. Tras la activación se desplaza hacia menores números de onda (989 cm<sup>-1</sup>) y sufre un gran incremento en su área. Así mismo, aparece una nueva banda, de menor intensidad, en 1004 cm<sup>-1</sup> que se asocia también a estas vibraciones.

Los resultados previamente descritos muestran que la cantidad, composición y posiblemente estructura de los geles N-A-S-H formados son muy diferentes, y que ello es debido a la distinta composición y contenido de fases amorfas de las dos cenizas volantes utilizadas. Es decir, el gel N-A-S-H formado a partir de la ceniza FA-E presenta una mayor cantidad de aluminio en su composición que el gel proveniente de la ceniza FA-C.

Estas características composicionales y estructurales de los geles hacen que el comportamiento de sus pastas, frente al ataque con una disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , sea diferente también.

Para estudiar el efecto que tiene la disolución agresiva sobre las pastas de AAFA-E se ha representado en la Figura 5.27. las áreas relativas de las componentes gaussianas en la pasta a tiempo 0 (AAFA-E  $t_0$ ) y las de la pasta tras 21 días de ataque (AAFA-E  $t_{21}$ ).

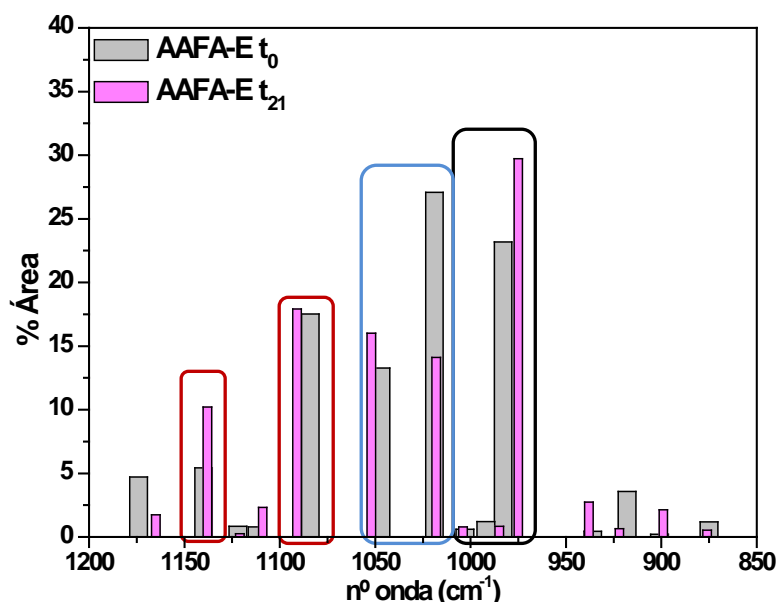


Figura 5.27. Porcentaje de área de las componentes gaussianas en el ataque  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en FA-E

Centrando la atención en las dos zonas del espectro estudiadas anteriormente en la Figura 5.25. se detectan cambios debidos a la interacción con la disolución agresiva, en la zona marcada en azul, que engloba a las bandas correspondientes con las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si en el gel N-A-S-H, se observa como la banda centrada en  $1018\text{ cm}^{-1}$  se mantiene prácticamente constante, aunque disminuye considerablemente su área relativa, mientras que la centrada en  $1047\text{ cm}^{-1}$  se desplaza hacia mayores números de onda ( $1052\text{ cm}^{-1}$ ) aumentando también su área, debido a que el aluminio que ha salido de la estructura del gel, dejando huecos vacantes, es posiblemente sustituido por átomos de silicio.

Por otra parte, en la zona recuadrada en negro y asignada a los enlaces Si-O-Al se observa como las bandas se mantienen prácticamente en los mismos números de onda aunque pierden gran parte de su área relativa. El cambio más significativo es la aparición de una nueva banda de absorción hacia  $975\text{ cm}^{-1}$ . Esto puede ser debido a la formación de especies hidratadas de tipo  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ , ya que la vibración de tensión Al-O puede aparecer centrada sobre  $970\text{ cm}^{-1}$ . Esto concuerda con lo observado a través del análisis por ICP de los líquidos de lixiviado donde no se detectaba aluminio tras el ataque y con el estudio realizado por Bascarevic et al. (2013) que indicaban que, el aluminio liberado de la estructura del gel N-A-S-H mediante el ataque por esta

disolución, puede encontrarse en las muestras como aluminio “extra-framework” sin salir completamente de la estructura del gel. Por otra parte, Engelhardt y Michel 1987 sugieren que el aluminio que ha sido extraído de la red de las zeolitas por medio de una disolución de  $\text{NH}_4^+$  puede encontrarse compensando las cargas producidas por los aluminios que aún permanezcan en la red, en forma de óxidos, óxidos hidratados o hidróxidos de aluminio.

De acuerdo con García-Lodeiro et al. (2009), las bandas centradas alrededor de  $1084 \text{ cm}^{-1}$  y  $1145 \text{ cm}^{-1}$ , encuadradas en rojo en la Figura 5.27. y asignadas a priori al cuarzo y a la mullita, se corresponden también con las vibraciones de tensión Si-O de un gel N-A-S-H rico en silicio, tipo gel de sílice. Tal y como se puede observar en la Figura, dichas bandas aumentan en intensidad con el contacto con la disolución agresiva.

Estos hechos indican que la disolución 6M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sí que afecta al gel N-A-S-H, provocando el movimiento de iones de la red aunque, no parece que su lixiviación, ya que como se observó a través de los análisis de los líquidos de lixiviación, no se detectó en ellos aluminio, solamente pequeñas cantidades de calcio y magnesio.

Las áreas relativas de las componentes gaussianas en la pasta a tiempo 0 (AAFA-C  $t_0$ ) y las de la pasta tras 21 días de ataque (AAFA-C  $t_{21}$ ) se presentan en la Figura 5.28.

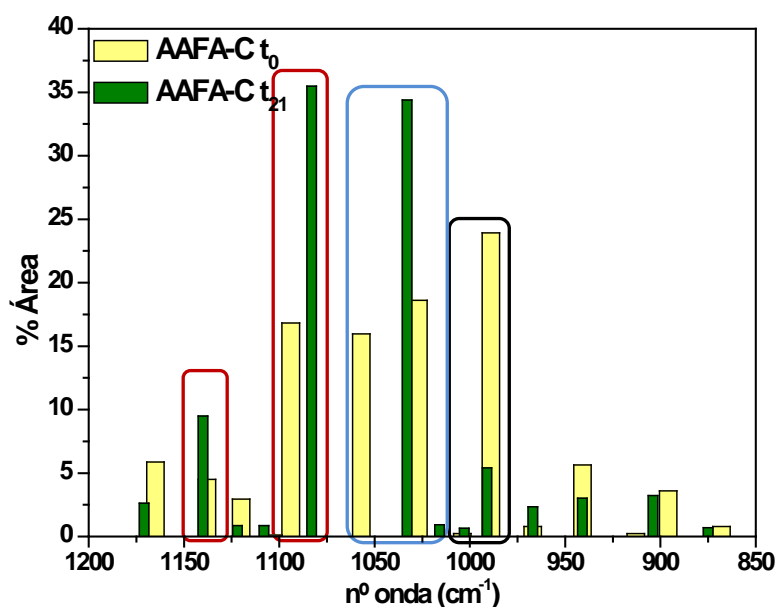


Figura 5.28. Porcentaje de área de las componentes gaussianas en el ataque  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en FA-C

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En el caso de la pasta de AAFA-C, tras 21 días de permanencia en contacto con la disolución agresiva, se puede observar como las bandas asociadas a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si centradas en  $1027$  y  $1057\text{ cm}^{-1}$  que se desplazan hacia menores números de onda,  $1016$  y  $1033\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, siendo el área de la última de las componentes prácticamente el doble que en la pasta sin atacar. La banda de vibración de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Al ( $989$  y  $1004\text{ cm}^{-1}$ ) asociados al gel N-A-S-H pierden gran parte de su área. Ello es debido probablemente al desplazamiento del aluminio en la red y a la incorporación de silicio (recuadro negro).

La acción de la disolución agresiva sobre estas pastas se puede comprobar también a través de las dos bandas centradas alrededor de  $1185$  y  $1145\text{ cm}^{-1}$ , que pueden asociarse, como se ha comentado anteriormente, a las vibraciones Si-O en geles N-A-S-H ricos en silicio. En este caso, dichas bandas se encuentran enmarcadas en rojo en la Figura 5.28., pudiendo observarse como aumenta su área relativa a valores que doblan los encontrados en las pastas sin atacar. En las pastas de AAFA-C la disolución agresiva provoca el aumento del área relativa de las componentes gaussianas entre  $1020$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$ , indicando la riqueza en silicio del gel formado.

En la Figura 5.29 se representa el sumatorio de los porcentajes de las áreas de las gaussianas centradas alrededor de  $1084$  y  $1145\text{ cm}^{-1}$  en las pastas antes y después de ser sometidas a la acción de la disolución  $6\text{M}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

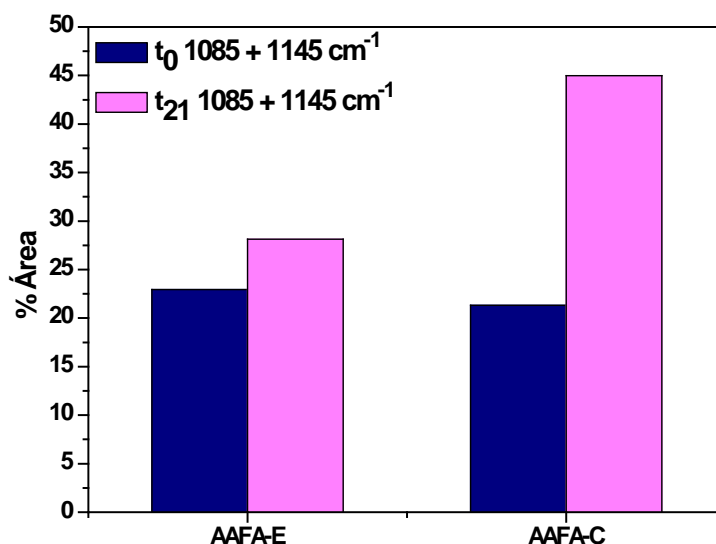


Figura 5.29. Variación en las componentes en  $1085$  y  $1145\text{ cm}^{-1}$  tras 21 días de permanencia en la disolución agresiva



Tal y como se puede extraer de la Figura 5.29. en ambas cenizas se observa el incremento del área de las bandas centradas en 1084 y 1145  $\text{cm}^{-1}$ , siendo dicho incremento mucho más significativo en el caso de las pastas de AAFA-C. A pesar de que a estos números de onda también se encuentran bandas asociadas al cuarzo y la mullita, los aumentos en las áreas pueden ser debidos a la formación de mayor número de enlaces Si-O en geles tipo gel de sílice.

Estos datos se pueden relacionar con los valores de resistencias mecánicas a compresión expuestos en la Figura 5.18. y en la Tabla 5.7. En las pastas de AAFA-E donde los valores de resistencia a compresión disminuían ligeramente (15%) tras 21 días de ensayo, se observa la formación de menor cantidad de gel de sílice que en las pastas de AAFA-C, donde se observaban incrementos en las resistencias, muy bajas inicialmente, que podrían ser explicadas por la formación de ese gel de sílice que favorece un incremento en la densificación de la pasta.

### 5.2.2.6. Resultados de $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$ RMN MAS

En la Figura 5.30. se muestran los espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de las pastas de las cenizas volantes AAFA-E y AAFA-C.

En los espectros de ambas cenizas volantes se observan dos regiones distintas: en una primera región entre 50 y 80 ppm se observan las bandas correspondientes al Al (Td), la segunda región comprendida entre 20 y -10 ppm es asignada al aluminio en coordinación octaédrica Al (Oh). El aluminio en coordinación tetraédrica (Al (Td)) se asigna al aluminio que forma parte de los productos de reacción, gel N-A-S-H y zeolitas, mientras que el Al (Oh), en coordinación octaédrica, se corresponde con el aluminio presente en la mullita (Fernández-Jiménez y Palomo 2003a).

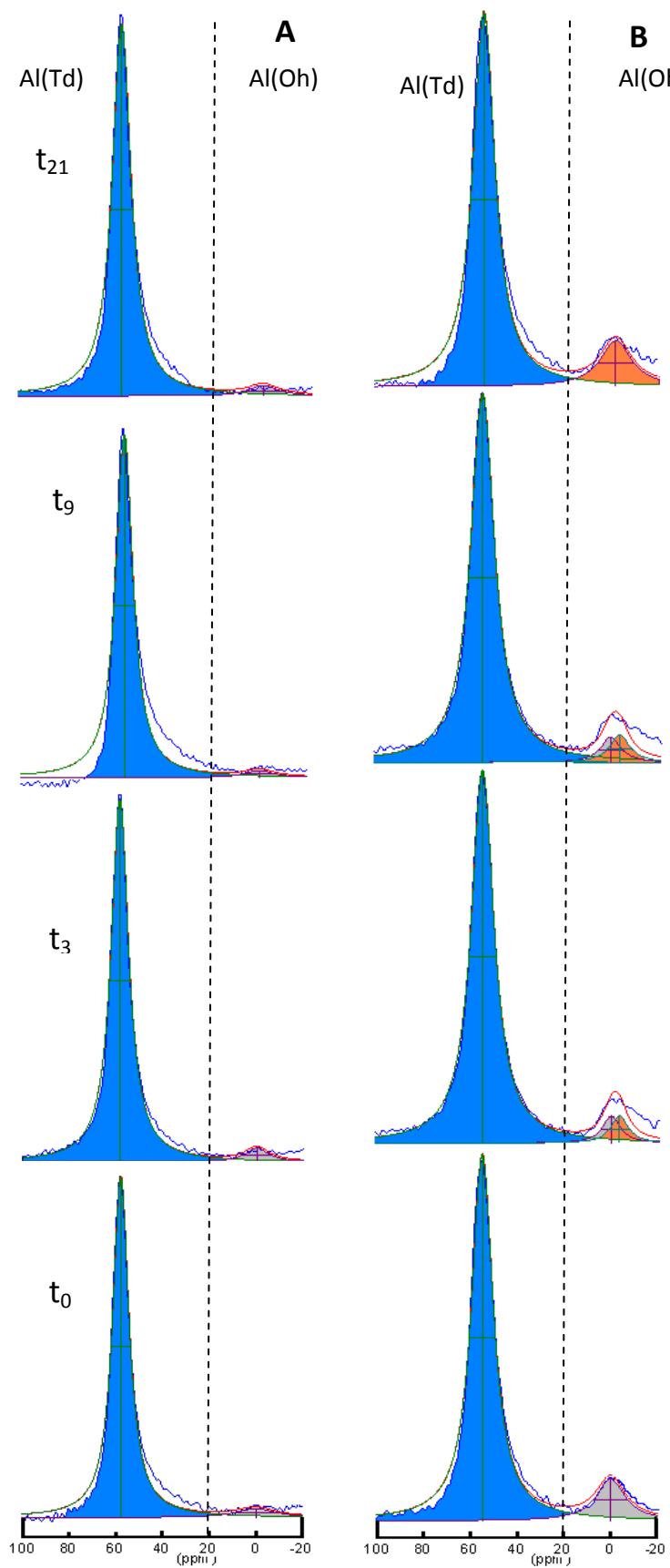


Figura 5.30. Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de a) AAFA-E y b) AAFA-C

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En la Figura 5.31.y en la Tabla 5.12. se muestran los espectros deconvolucionados de <sup>29</sup>Si RMN MAS de las pastas de las dos cenizas volantes antes y después de haber sido sometidas a 3, 9 y 21 días de interacción con la disolución agresiva.

Tabla 5.12. Deconvolución de los espectros de <sup>27</sup>Si RMN MAS de las pastas de AAFA-E y AAFA-C

| t      |    | Q <sup>4</sup><br>(4Al)r | Q <sup>3</sup><br>(3Al) | Q <sup>4</sup><br>(4Al) | Q <sup>4</sup><br>(3Al) | Q <sup>4</sup><br>(2Al) | Q <sup>4</sup><br>(1Al) | Q <sup>4</sup><br>(0Al) | Q <sup>4</sup><br>(cuarzo) | Q <sup>4</sup><br>(gel sílice) |           |
|--------|----|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------|
| AAFA-E | 0  | ppm                      | -85.8                   | ---                     | -89.7                   | -94.5                   | -99.1                   | -104.4                  | -109.1                     | -114.1                         |           |
|        |    | W                        | 3.0                     | ---                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                        | ---                            | 4.0       |
|        |    | I                        | 2.7                     | ---                     | 12.7                    | 16.7                    | 23.8                    | 20.3                    | 16.8                       | ---                            | 6.9       |
|        | 3  | ppm                      | -84.8                   | ---                     | -89.3                   | -94.7                   | -99.6                   | -104.4                  | -108.7                     | ---                            | -114.5    |
|        |    | W                        | 3.0                     | ---                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                        | ---                            | 4.0       |
|        |    | I                        | 5.4                     | ---                     | 17.3                    | 18.1                    | 24.4                    | 14.7                    | 12.6                       | ---                            | 7.5       |
|        | 9  | ppm                      | -85.5                   | ---                     | -90.0                   | -94.7                   | -100.1                  | -105.1                  | -109.8                     | ---                            | -114.0    |
|        |    | W                        | 3.0                     | ---                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                        | ---                            | 4.0       |
|        |    | I                        | 2.0                     | ---                     | 11.6                    | 17.9                    | 24.1                    | 21.3                    | 13.6                       | ---                            | 9.4       |
|        | 21 | ppm                      | -85.5                   | ---                     | -89.9                   | -94.9                   | -100.0                  | -105.1                  | -109.1                     | ---                            | -114.0    |
|        |    | W                        | 3.0                     | ---                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                        | ---                            | 4.0       |
|        |    | I                        | 3.7                     | ---                     | 13.2                    | 18.6                    | 22.7                    | 19.1                    | 14.0                       | ---                            | 8.7       |
| AAFA-C | 0  | ppm                      | -84.3                   | -87.2                   | -90.0                   | -94.4                   | -98.3                   | -102.0                  | -105.5                     | -108.0                         | -111/-114 |
|        |    | W                        | 3.0                     | 2.0                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                        | 2.0                            | 4.0       |
|        |    | I                        | 4.7                     | 3.2                     | 14.4                    | 18.0                    | 23.1                    | 13.8                    | 11.3                       | 4.2                            | 7.3       |
|        | 3  | ppm                      | ---                     | -87.0                   | -90.6                   | -94.6                   | -98.7                   | -102.0                  | -105.5                     | -108.0                         | -110/-114 |
|        |    | W                        | ---                     | 2.0                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                        | 2.0                            | 4.0       |
|        |    | I                        | ---                     | 2.7                     | 9.9                     | 12.6                    | 17.3                    | 17.5                    | 15.9                       | 5.5                            | 18.6      |
|        | 9  | ppm                      | ---                     | -86.7                   | -90.5                   | -95.0                   | -98.7                   | -101.8                  | -105.0                     | -107.9                         | -111/-115 |
|        |    | W                        | ---                     | 2.0                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                        | 2.0                            | 4.0       |
|        |    | I                        | ---                     | 2.5                     | 8.6                     | 12.9                    | 16.1                    | 15.7                    | 16.7                       | 7.3                            | 20.2      |
|        | 21 | ppm                      | ---                     | -86.7                   | -90.6                   | -95.0                   | -99.0                   | -102.3                  | -105.8                     | -108.3                         | -111/-115 |
|        |    | W                        | ---                     | 2.0                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                     | 4.5                        | 2.0                            | 4.0       |
|        |    | I                        | ---                     | 2.6                     | 7.9                     | 11.7                    | 17.2                    | 17.2                    | 17.6                       | 6.7                            | 19.0      |

r: grupos silanoles residuales (Criado et al. 2008), W = anchura, I = intensidad

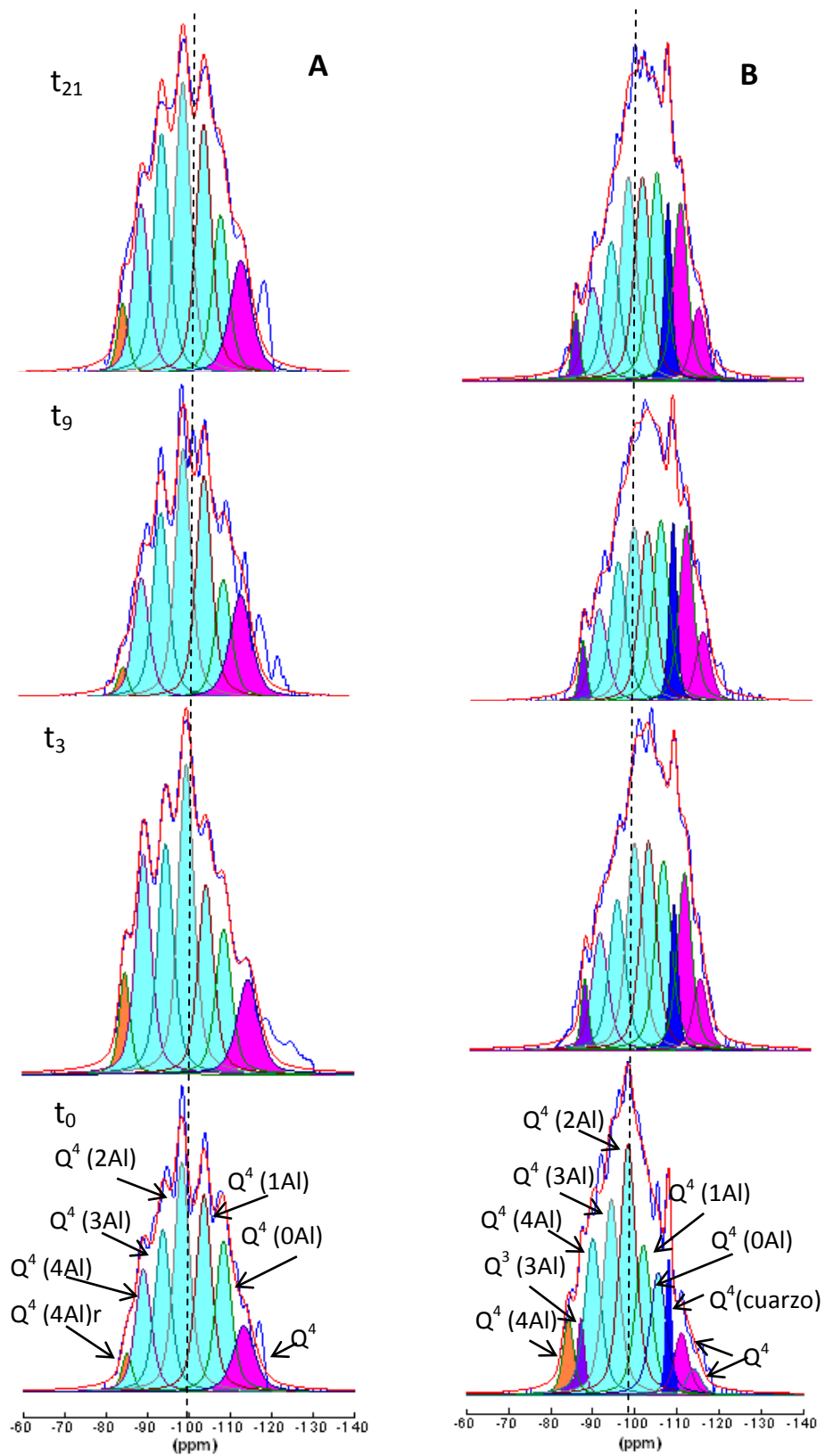


Figura 5.31. Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de a) AAFA-E y b) AAFA-C

En cuanto a los espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS, en las pastas sin tratamiento de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (pastas  $t_0$ ), se observa la presencia de aluminio en las dos coordinaciones comentadas anteriormente, Al (Td) y Al (Oh), en sendas bandas centradas en 57.93 ppm (señal azul) y en 0 ppm (señal gris) asignadas al aluminio en los productos de reacción y al que forma parte de la mullita; la presencia de esta última fase ya fue detectada anteriormente a través de DRX y FTIR.

Con el avance del tiempo de ensayo, en ambas cenizas volantes, la banda correspondiente al Al(Td) no sufre apenas desplazamiento (ver Figura 5.31.), confirmando de nuevo que aunque se produzcan modificaciones en la estructura del gel el aluminio sigue encontrándose en coordinación tetraédrica. Esto coincide con lo observado por Palacios y Puertas (2006), estos autores encontraron que tras someter a pastas de AAS a un proceso de carbonatación acelerada el aluminio permanecía en coordinación tetraédrica, indicando la posible formación de hidróxidos de aluminio ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) en los que el aluminio se encuentra en dicha coordinación. Por otra parte, esto coincide también con la hipótesis presentada anteriormente en el análisis a través de FTIR de las pastas, donde se observaba la formación de una banda de vibración Al-O alrededor de  $973\text{ cm}^{-1}$  que puede ser debida a la formación de hidróxidos de aluminio.

Por otra parte, en las pastas de AAFA-C se observan dos señales asignables al aluminio octaédrico, una centrada a 0 ppm asignable a la mullita y una nueva señal en -2 ppm asignable a la presencia de gibbsita( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )(Pena P. et al. 2008).

En los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN de ambas pastas de AAFA a  $t_0$  aparecen cinco señales centradas aproximadamente en -89.0, -95.0, -99.0, -104.0 y 109.0 ppm. Estas señales se atribuyen a las cinco especies posibles con unidades  $\text{Q}^m$  (mAl), donde  $m = 4, 3, 2, 1$  y 0, en el gel N-A-S-H de aluminosilicatos procedente de la activación alcalina de las cenizas volantes (Fernández-Jiménez et al. 2006b).

Adicionalmente, aparecen cuatro señales más, la primera de ellas, centrada en -85.0 ppm es atribuida a especies menos condensadas presentes en el sistema o incluso a grupos silanoles residuales (Criado et al. 2008); la segunda señal centrada en -87.5 ppm se corresponde con las unidades  $\text{Q}^3$  (3Al) de la mullita que estaba presente en la ceniza volante FA-C; la tercera señal en -108.0 es característica de las unidades  $\text{Q}^4$  del cuarzo también procedente de la ceniza volante anhidra y por último, el grupo de señales entre -111.0 y -115 ppm que se asocian también a unidades  $\text{Q}^4$  (0Al) de productos de reacción más ricos en silicio, tipo gel de sílice (Fernández-Jiménez et al. (2006b), Criado et al. (2008) y Bascarevic et al. (2013)).

El gel N-A-S-H de las pastas de AAFA-E presenta un menor porcentaje de unidades  $Q^4(4Al) + Q^4(3Al)$  que de unidades  $Q^4(2Al) + Q^4(1Al)$ , 29.4% frente a 44.1%, estas diferencias entre la intensidad de las unidades ricas en aluminio frente a las ricas en silicio están de acuerdo con lo observado por Criado et al. (2008). Dichos autores compararon las intensidades relativas de dichas unidades  $Q^4$  en función de la cantidad de sílice soluble empleada en la activación de las cenizas volantes, encontrando que al incorporar pequeñas cantidades de la misma, como en el caso de las cenizas FA-E, se obtiene a primeras edades un gel rico en unidades con mayor proporción de aluminio (Gel 1) que evoluciona con el tiempo de curado en mayor proporción de unidades ricas en silicio (Gel 2) debido a la reorganización del gel.

Por otra parte, en las pastas de AAFA-C esta proporción se encuentra más igualada, 32.4% frente a 36.9%, pero, teniendo en cuenta los análisis de FTIR (ver Figura 5.21.) en los que el desplazamiento de la banda de vibración de las unidades T-O (T = Si, Al) que se asignan a la formación del gel N-A-S-H, se encuentra centrada en  $1025\text{ cm}^{-1}$ , posición más cercana a estas unidades en el gel de sílice, la gran cantidad de unidades ricas en aluminio se puede deber a la presencia de ceniza volante sin reaccionar y a la formación de gel N-A-S-H pobre en aluminio.

En las pastas sometidas a la acción de  $6M\text{ NH}_4\text{NO}_3$ , el centro de gravedad de los espectros, que se sitúa en -100 ppm en las pastas de AAFA-E y en -98 ppm en las de AAFA-C a  $t_0$ , no varía en las pastas de AAFA-E, mientras que en las pastas de AAFA-C se desplaza 2 ppm, es decir, se desplaza hacia geles más ricos en silicio. Esto concuerda con lo observado a través de FTIR (ver Figura 5.21.), donde la banda de vibración característica de las unidades T-O (T = Si, Al), permanece constante durante los 21 días de ensayo en las pastas de AAFA-E mientras que se desplaza hacia valores más altos y cercanos al gel de sílice en las pastas de AAFA-C.

Contrariamente a lo observado en las pastas de OPC y de AAS no aparecen señales nuevas en las deconvoluciones de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS tras el tiempo de contacto con la disolución ácida, sino que se producen variaciones en las ya existentes (ver Tabla 5.12.):

En las pastas AAFA-E (Figura 5.31.A)), se produce el aumento de las unidades ricas en silicio ( $Q^4(mAl)$  ( $m = 1$  y  $0$ )) con la disminución de las ricas en aluminio ( $Q^4(mAl)$  ( $m = 4$  y  $3$ )), aunque las variaciones de intensidad son de alrededor de un 10% en estas señales. La señal que aparece en -114 ppm que se corresponde con unidades  $Q^4$  del gel de sílice aumenta en intensidad un 30%. Este aumento en las unidades correspondientes al gel de sílice, y por lo tanto la degradación del gel N-A-S-H, se corresponde con las disminuciones en resistencias mecánicas observadas en estas pastas con el transcurso del tiempo de permanencia en la disolución agresiva.

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En las pastas de AAFA-C, contrariamente a lo ocurrido en las pastas de AAFA-E, sí se producen mayores cambios en la intensidad de las señales de  $t_0$  a  $t_{21}$ . Las unidades con altos contenidos en aluminio ( $Q^4(4Al)$ ,  $(3Al)$  y  $(2Al)$ ) sufren una disminución en su intensidad de entre 55 y un 75%, mientras que las unidades  $Q^4(1Al)$  y  $0Al$ ) aumentan un 25 y un 56% respectivamente, indicando la formación de un gel con mayor contenido en silicio. Por otra parte, las señales que aparecen entre -111 y -114 ppm que se corresponden con unidades  $Q^4$  del gel de sílice aumentan un 160%. La formación de este gel de sílice parece ser el responsable del aumento en las resistencias mecánicas que se observa en estas pastas con el transcurso del tiempo de reacción ya que este gel es más compacto que el formado a primeras edades y por lo tanto más resistente.

En la Figura 5.32. se representa la variación en la intensidad de las señales ricas en aluminio  $Q^4(4Al) + Q^4(3Al)$  y las señales ricas en silicio  $Q^4(2Al) + Q^4(1Al) + Q^4(0Al)$  en función del tiempo de permanencia en la disolución agresiva.

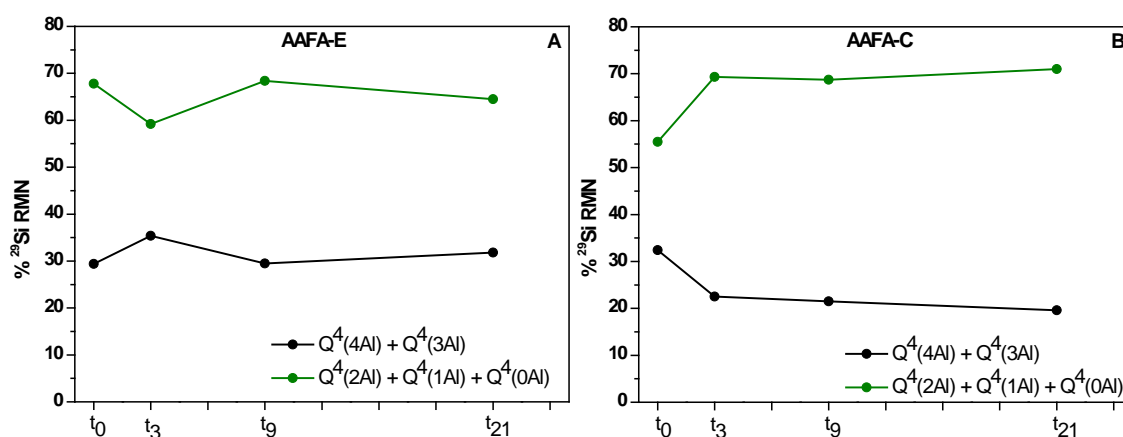


Figura 5.32. Variación con el tiempo de ensayo de la intensidad de las unidades  $Q^4$ , A) pastas de AAFA-E y B) pastas de AAFA-C

En esta Figura se puede observar como la suma de las unidades con altos y bajos contenidos en aluminio permanece prácticamente constante en las pastas de AAFA-E con el transcurso del tiempo de reacción, mientras que en las pastas de AAFA-C se produce el aumento en las unidades con bajos contenidos en aluminio y la disminución en las de altos contenidos al comienzo del ataque por parte de la disolución agresiva ( $t_3$ ) tras lo cual ambos sumatorios varían ligeramente.

### 5.2.2.7. Resultados de BSEM y SEM/EDX

Los resultados obtenidos mediante esta técnica permiten analizar las características morfológicas y microestructurales de las muestras, tanto a  $t_0$  (muestras de referencia) como después de los distintos tiempos de permanencia en contacto con la disolución agresiva de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

En la Figura 5.33. se muestran las micrografías de las pastas de AAFA-E y AAFA-C de referencia ( $t_0$ ), dichas micrografías han sido tomadas en el borde y en el centro de la probeta para después analizar, de forma comparativa con las pastas sometidas a la acción de la disolución agresiva, tanto el aspecto general como las características microestructurales de las mismas.

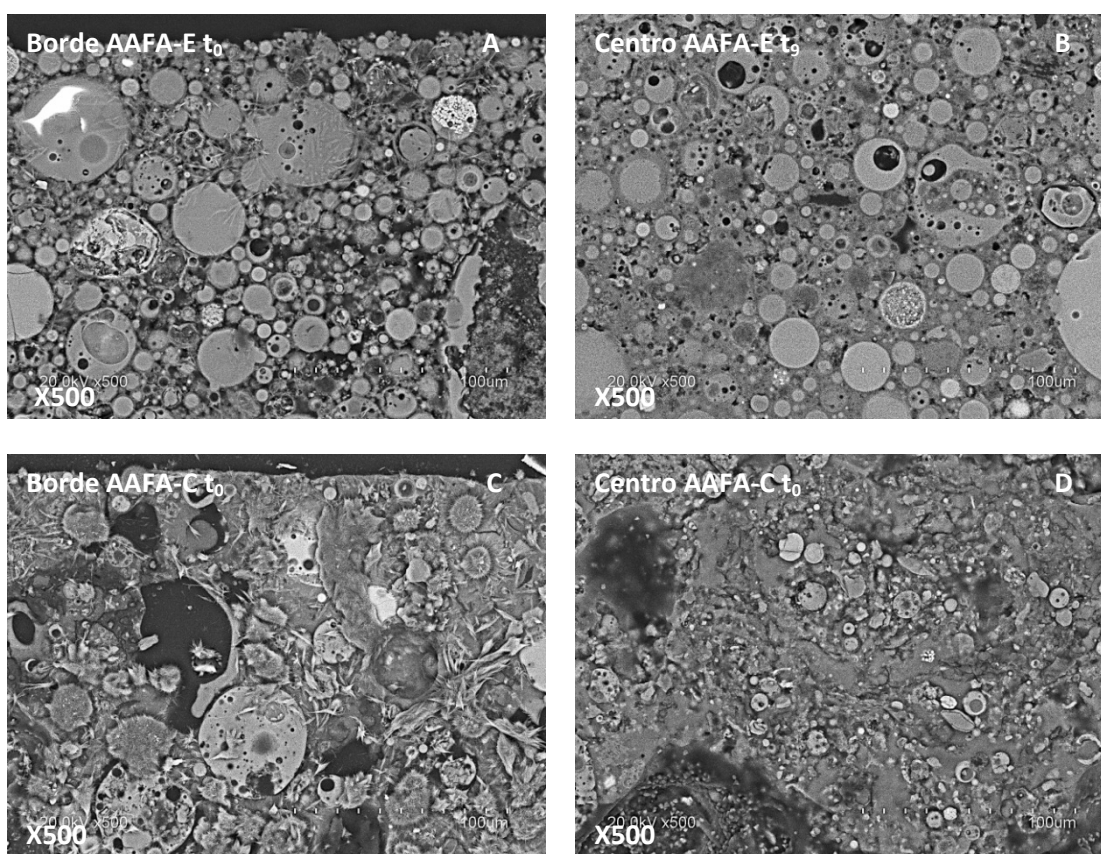


Figura 5.33. Micrografías obtenidas por SEM de las pastas: A) Borde de AAFA-E, B) Centro de AAFA-E, C) Borde de AAFA-C y D) Centro de AAFA-C



## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En ambas pastas se puede observar el mismo fenómeno, la diferente microestructura en función de que se analice el borde o el centro de la probeta; el borde (Figura 5.34. A) y C)) presenta una matriz menos compacta que el centro. En la pasta de AAFA-E, en ambas zonas, persisten gran cantidad de cenosferas de diferentes tamaños sin reaccionar mientras que en la pasta de AAFA-C presenta una morfología más heterogénea, donde se observa una menor cantidad de partículas de ceniza volante sin reaccionar así como una mayor cantidad de poros.

En la Figura 5.34. se presentan las micrografías a mayores aumentos del borde de las probetas de ambas pastas.

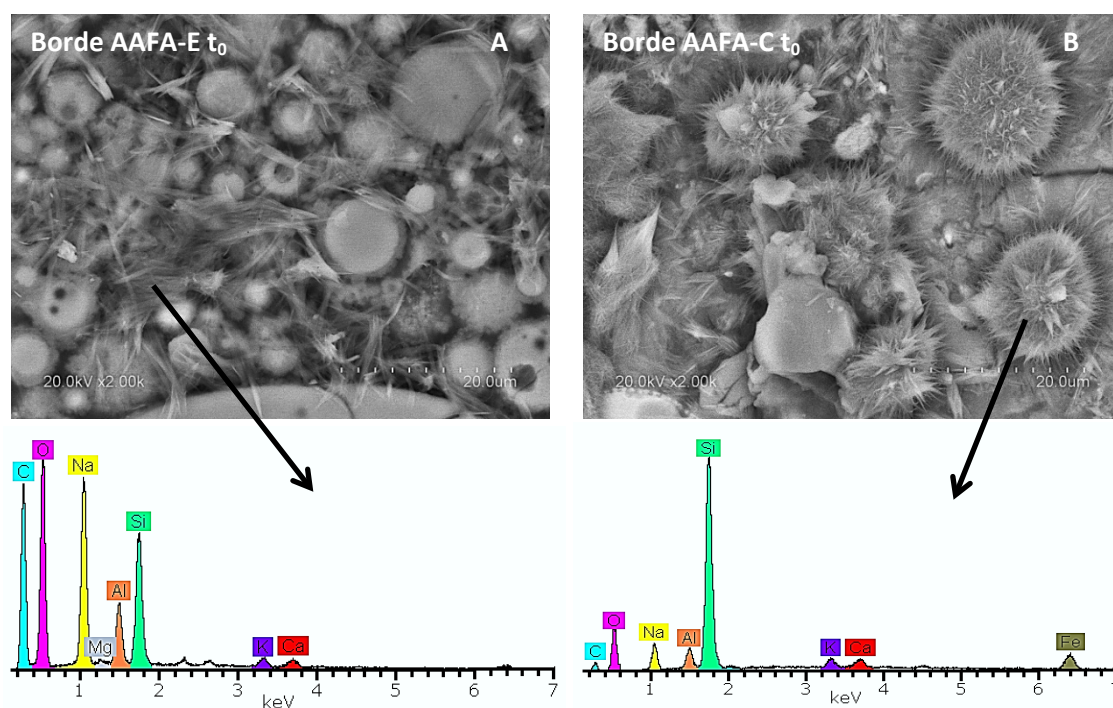


Figura 5.34. Micrografías obtenidas por SEM del borde de las probetas de A) pasta AAFA-E t<sub>0</sub> y B) pasta AAFA-C t<sub>0</sub>

Como se puede observar en ambas micrografías, las matrices en el borde de las probetas están recubiertas por distintos compuestos; en las pastas de AAFA-E aparecen formas laminares de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (posiblemente  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) recubriendo tanto a las partículas de ceniza volante como a la matriz, a su vez, alrededor de las partículas esféricas de ceniza se observa la formación de gel N-A-S-H. En las pastas de AAFA-C se puede observar la formación de grandes agrupaciones compuestas en su mayoría por silicio.

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

En la Figura 5.35. se muestran, a modo de ejemplo, microanálisis de la matriz cementante de las pastas de ambas cenizas volantes. En ellos se comprueba que el gel N-A-S-H proveniente de la pasta de AAFA-E presenta unas relaciones Si/Al aproximadas de 2 mientras que el gel que se obtiene de la activación alcalina de la ceniza FA-C está formado en su mayoría por silicio.

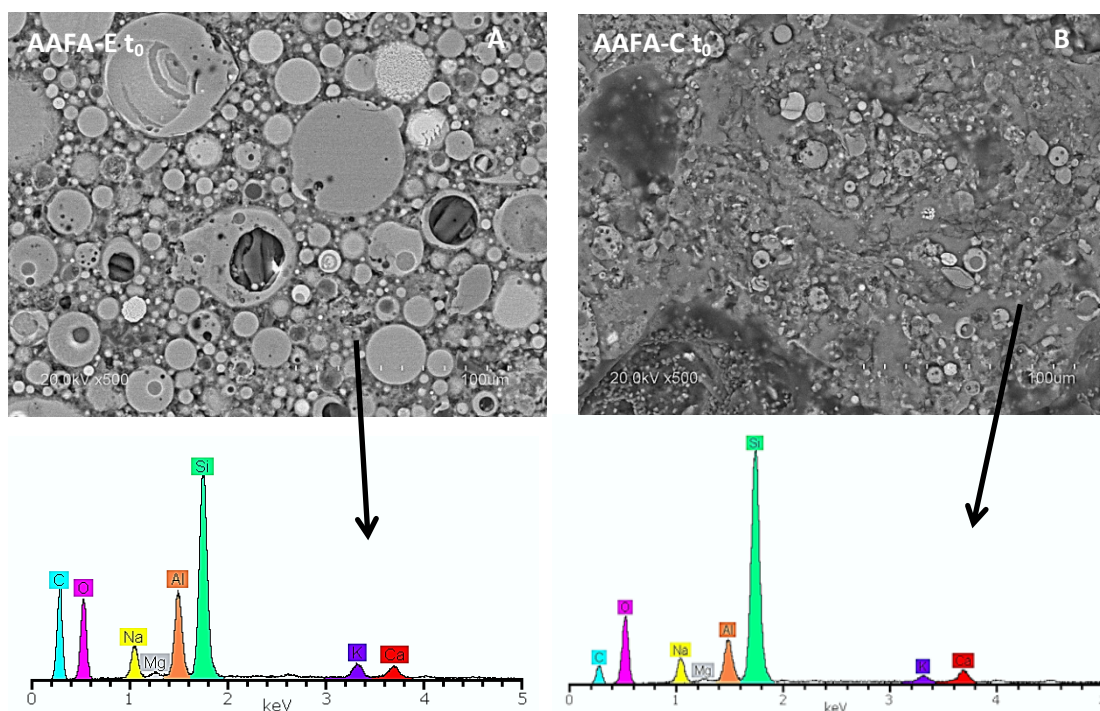


Figura 5.35. Micrografías y microanálisis de la matriz cementante a  $t_0$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C

La presencia de gran cantidad de silicio en la matriz cementante proveniente de la pasta de AAFA-C a  $t_0$  concuerda con los resultados obtenidos a través de FTIR donde se observaba que el desplazamiento de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O (T = Si, Al) presentaba un mínimo alrededor de  $1025\text{ cm}^{-1}$ , indicando la presencia de mayor número de enlaces Si-O que Al-O. Así mismo, estos resultados confirman la hipótesis de que gran parte de la intensidad de las unidades  $Q^4(\text{mAl})$  detectada a través de la deconvolución de los espectros de  $^{29}\text{RMN MAS}$  en estas pastas se debe a la ceniza volante anhidra no a la formación de productos de reacción en las mismas.

Tras permanecer 3 días en contacto con la disolución de  $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$  (Figura 5.36.), los compuestos encontrados en el borde de las probetas (ver Figura 5.34.) (tanto en las pastas de AAFA-E como en las de AAFA-C) desaparecen.

## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

El aspecto de ambas matrices es más compacto que el observado a  $t_0$ , esto concuerda con los mayores valores de resistencia mecánica encontrados a  $t_3$  en ambas pastas. Aparentemente, la disolución agresiva solo ataca a los compuestos que cristalizan en el borde de las probetas sin afectar al resto de la matriz cementante.

En las micrografías se muestra la composición elemental de la matriz de las probetas, en ellas se comprueba que en las pastas de AAFA-E, la relación Si/Al se mantiene prácticamente constante, indicando que tras tres días de ataque, la disolución agresiva no parece afectar al gel N-A-S-H. Por otra parte las pastas de AAFA-C mantienen una relación Si/Al muy alta, pudiendo ser debida a la formación de un gel tipo gel de sílice o con muy alto contenido en silicio.

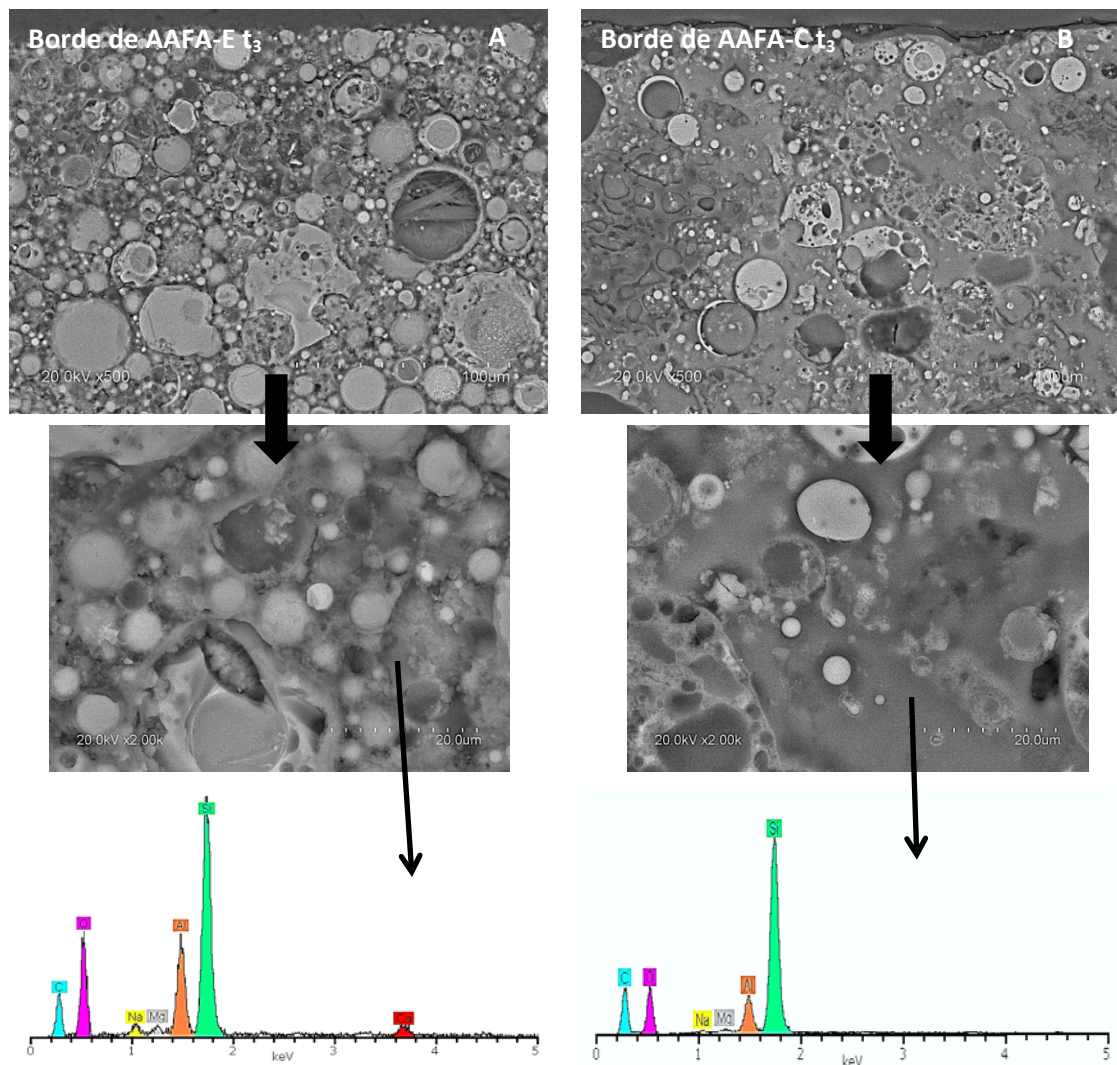


Figura 5.36. Micrografías y microanálisis del borde de la probeta a  $t_3$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C



## 5. DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA

Las micrografías del borde de las probetas de las pastas de AAFA al final del tiempo de ensayo  $t_{21}$  se muestran en las Figuras 5.37 y 5.38. En ellas se observa que la matriz, en ambas pastas, no presenta alteración por permanecer en contacto con la disolución agresiva. El aspecto general de las pastas es similar al encontrado a  $t_3$ . Las únicas diferencias se encuentran en las pastas de AAFA-C ya que se produce un aumento significativo de la cantidad de poros grandes.

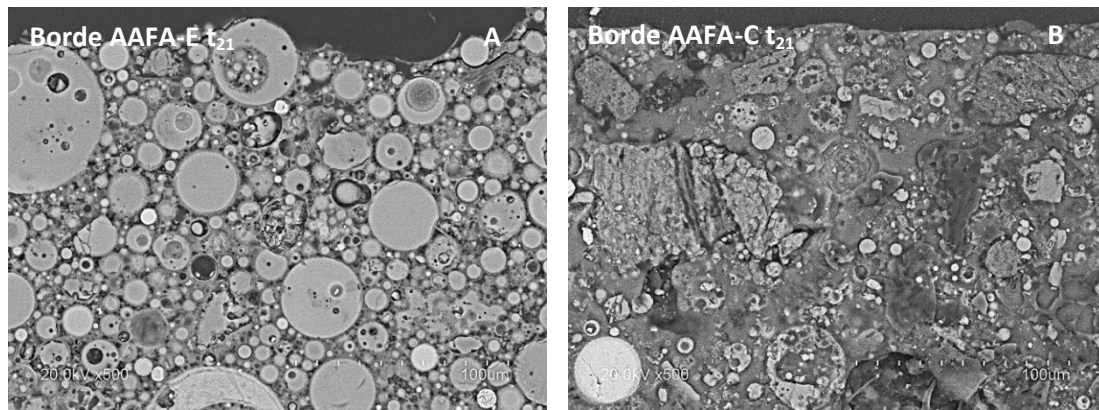


Figura 5.37. Micrografías del borde de la probeta a  $t_{21}$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C

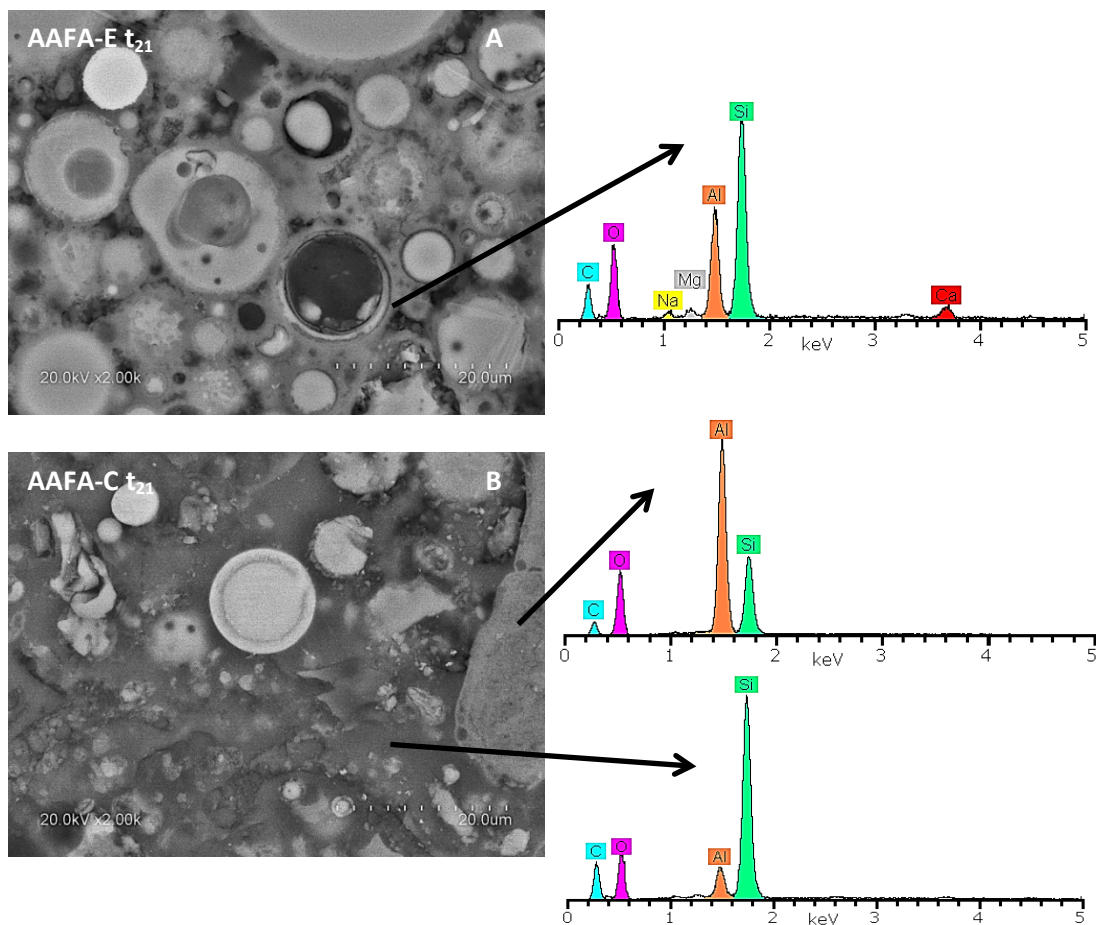


Figura 5.38. Micrografías del borde de la probeta a  $t_{21}$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C

En los microanálisis de la Figura 5.38. A) se observa que en las pastas de AAFA-E se produce una ligera reducción en el contenido de aluminio del gel N-A-S-H con respecto a la pasta a  $t_3$ , siendo la relación Si/Al menor a la encontrada en las pastas sin atacar. Estos datos coinciden con los encontrados a través de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS (ver Tabla 5.12.), la intensidad de las unidades ricas en aluminio ( $\text{Q}^4(4\text{Al})$  y  $(3\text{Al})$ ) aumentan de  $t_0$  a  $t_3$  y luego disminuyen en  $t_{21}$  manteniendo, en cualquier caso, valores mayores a los de  $t_0$ .

Así mismo, en las pastas de AAFA-C  $t_{21}$  la relación Si/Al en la matriz cementante en el borde de la probeta es igual a la observada a  $t_3$  (ver Figura 5.36.B) y 5.38.B)), conteniendo una gran cantidad de silicio en su composición, pero, en este caso, se encuentran en la matriz placas cuya composición es muy rica en aluminio. Esto concuerda con lo observado a través de  $^{27}\text{Al}$  RMN (ver Figura 5.30), la existencia de compuestos (hidróxidos de aluminio) donde el aluminio se encuentra en coordinación octaédrica.

En la Figura 5.39. se muestra la microestructura del centro de las probetas de AAFA a  $t_{21}$ , tal y como se puede observar, es igual a la encontrada en el borde de las mismas.

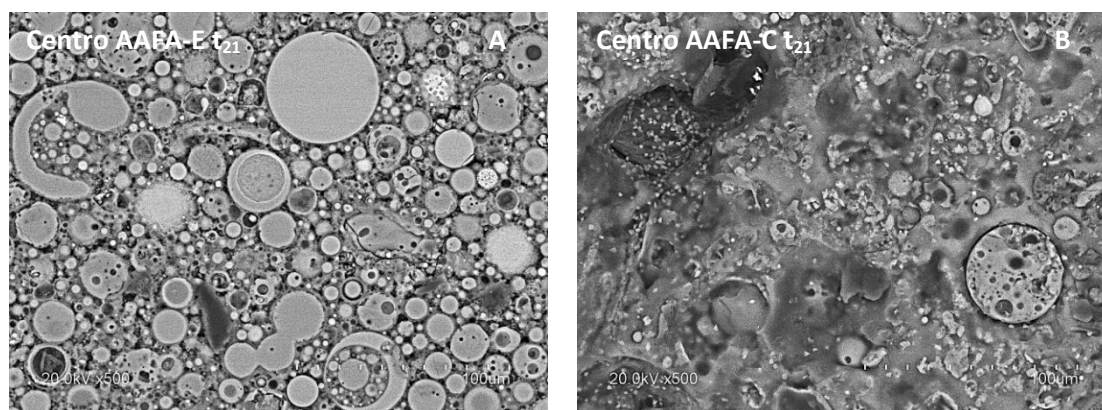


Figura 5.39. Micrografías del centro de la probeta a  $t_{21}$  de A) AAFA-E y B) AAFA-C

En la Figura 5.40. se presenta una micrografía y dos microanálisis de la pasta AAFA-C. En ellos se vuelve a confirmar que el gel N-A-S-H formado en estas pastas presenta un alto contenido en silicio y contrariamente a lo observado en el borde de la probeta, en el centro se encuentran placas de  $\text{SiO}_2$  sin aluminio. Este hecho corrobora que el aluminio no ha sido lixiviado pero se acumula, en su gran mayoría, en placas en el borde de la probeta.

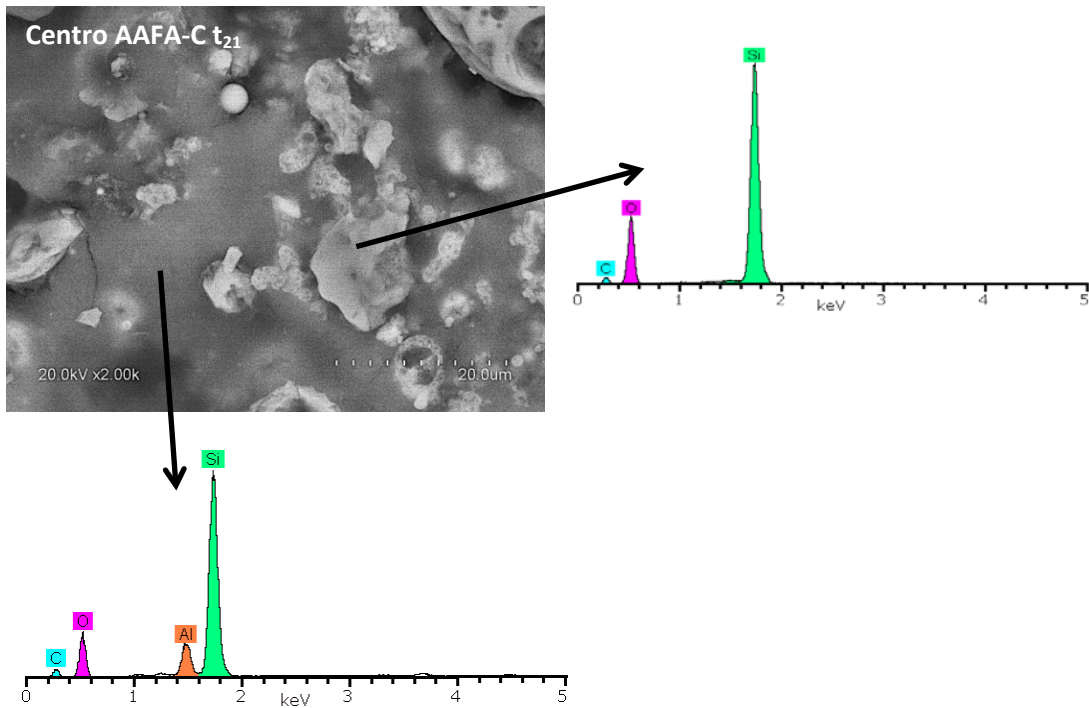
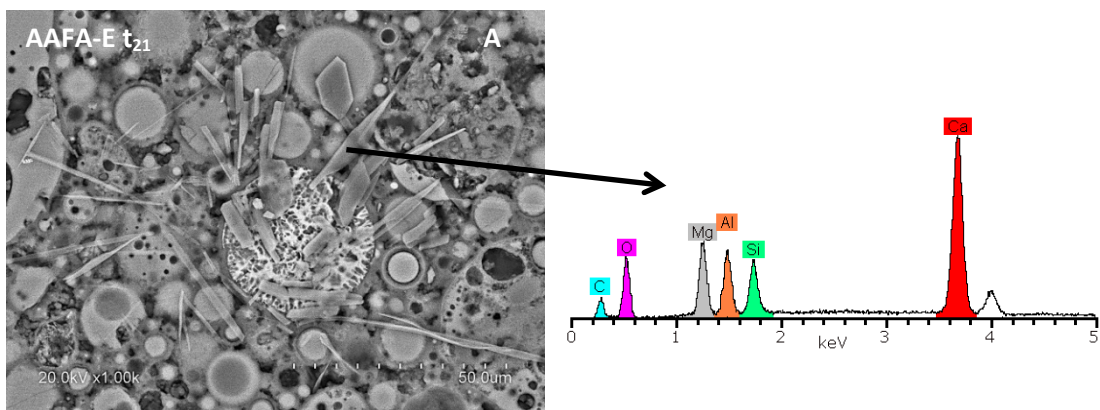


Figura 5.40. Micrografía y microanálisis del centro de la probeta de pasta AAFA-C t<sub>21</sub>

En el centro de las pastas de AAFA-E t<sub>21</sub> se observa la formación de placas formadas por óxidos de calcio y magnesio (ver Figura 5.41.A) y grandes acumulaciones de zeolitas tipo faujasita o herschelita en los poros del material (ver Figura 5.41.B)). Estos últimos compuestos no han sido observados anteriormente a través de esta técnica pero sí detectados a través de DRX (ver apartado 5.3.2.4.) a todas las edades de ensayo.



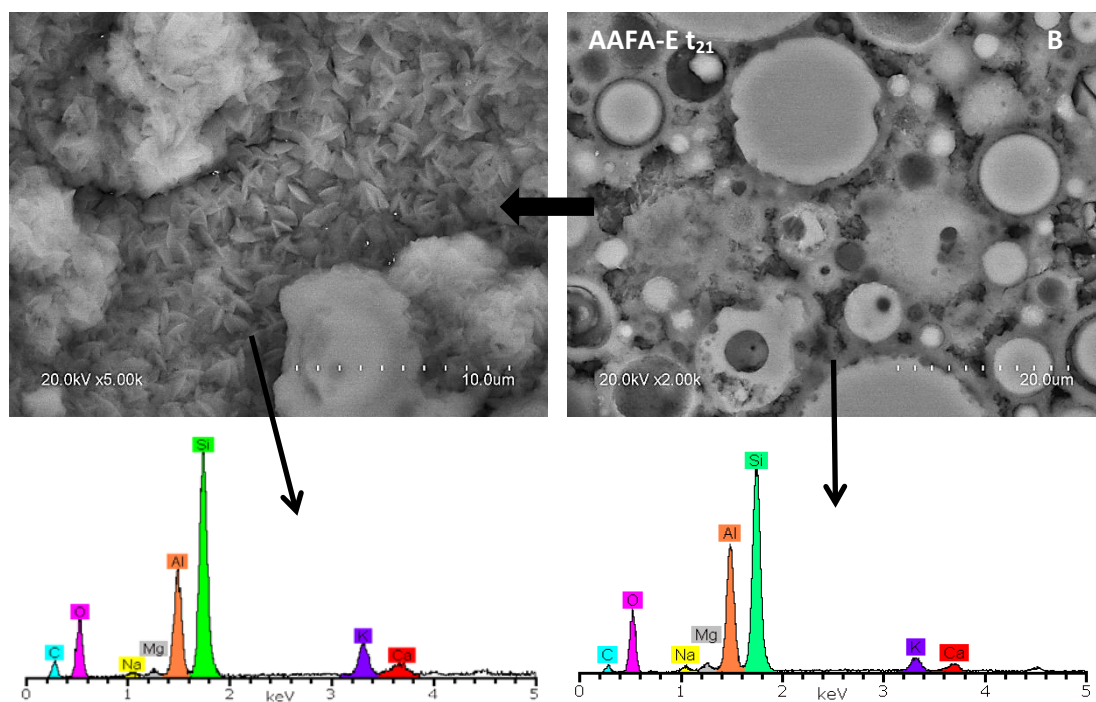


Figura 5.41. Micrografía y microanálisis del centro de la probeta de pasta AAFA-E  $t_{21}$

A través de esta técnica se ha confirmado la diferencias entre los geles N–A–S–H de partida (a  $t_0$ ) observadas a través de FTIR y RMN, es decir, los geles de las AAFA-C presentan una baja proporción de aluminio en su composición. Con el transcurso del tiempo de permanencia en la disolución agresiva los productos de reacción de las AAFA-E no sufren grandes modificaciones, a excepción de la formación de mayor cantidad de zeolitas y un ligero incremento de las unidades  $Q^4$  del gel de sílice. Por otra parte, los productos de reacción de las AAFA-C aumentan su relación Si/Al, hasta estar prácticamente formados por gel de sílice.





## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSIONES**



A partir de la interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, y en relación con los objetivos secundarios abordados en esta Tesis Doctoral, las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

6.1. En relación con el objetivo: Estudio de las condiciones de activación sobre las propiedades reológicas de estos sistemas alcalinos (AAS y AAFA). En el caso de las AAS, la influencia del tipo y concentración del activador y en el caso de las AAFA la influencia de la concentración del activador y de la temperatura de ensayo.

6.2. En relación con el objetivo: Estudio de la estabilidad química o durabilidad de pastas de sistemas alcalinos de AAS y AAFA frente a una disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Estudio a edades tempranas estableciendo la influencia de las variables del proceso en la descalcificación y lixiviación de las pastas.

### **6.1. Estudio de las condiciones de activación sobre las propiedades reológicas de estos sistemas alcalinos (AAS y AAFA): REOLOGÍA DE PASTAS DE AAS Y AAFA**

Las principales conclusiones extraídas en cuanto a la reología de las pastas se van a subdividir en dos apartados en función del silicoaluminato empleado:

6.1.1. Reología de pastas de escorias activadas alcalinamente (AAS)

6.1.2. Reología de pastas de cenizas activadas alcalinamente (AAFA)

#### **6.1.1. Reología de pastas de escoria activadas alcalinamente (AAS)**

Al comparar los esfuerzos de cizalla de las pastas de AAS con las de OPC, se han observado distintos comportamientos en función de la disolución activadora, así pues, las pastas activadas con  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presentan esfuerzos inferiores a las pastas de OPC, independientemente de la concentración empleada. Mientras que, las activadas con disoluciones de silicato sódico hidratado (waterglass), varían en función del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , bajos valores de módulo conllevan esfuerzos inferiores al OPC y altos valores esfuerzos superiores a los observados en las pastas de OPC.

### Naturaleza y concentración del activador alcalino:

- ✘ La naturaleza del activador alcalino condiciona la reología de las pastas de AAS; mostrando un comportamiento diferenciado cuando los activadores son NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (o mezclas de ambos) y disoluciones de waterglass.
- ✘ Un aumento en la concentración del activador alcalino del 3% al 5% de Na<sub>2</sub>O implica un aumento en el esfuerzo de cizalla de los sistemas de AAS independientemente del activador alcalino empleado.

### Activadores basados en disoluciones de NaOH y mezclas de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

- ✘ Las pastas de AAS activadas con NaOH (AAS-N) y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (AAS-N/C), independientemente de la concentración del activador, presentan siempre esfuerzos de cizalla a velocidad constante, esfuerzos umbrales y viscosidades menores que las pastas de OPC.
- ✘ Las pastas de AAS-N y AAS-NC presentan un comportamiento reológico comparable a las pastas de OPC, ajustándose al modelo de Bingham. Los valores de esfuerzo de cizalla son ligeramente superiores cuando se emplea como activador NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, debido muy probablemente a la presencia de iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> que pueden dar lugar a la formación de compuestos tipo AFm y carbonato sódico-cálcico, que aumentan las interacciones entre los flóculos y por lo tanto el valor del esfuerzo de cizalla.
- ✘ La fluidez de estas pastas de AAS, determinada a través de los ensayos de *Minislump*, es superior a la del OPC, siendo sus pérdidas de fluidez similares con el tiempo.

### Disoluciones de waterglass:

- ✘ Las pastas de AAS-Wg presentan un comportamiento reológico dependiente del valor del módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O y de la concentración de Na<sub>2</sub>O. Dichas pastas se ajustan al modelo de Herschel-Bulkley.
- ✘ Mediante este estudio reológico se ha confirmado la formación de un gel C-S-H primario, procedente de la interacción de los iones silicato del waterglass empleado como activador y los iones Ca<sup>2+</sup> de la escoria, así como la posible ruptura de dicho gel con el mantenimiento de la velocidad de cizalla en las pastas. Esta ruptura permite recuperar la fluidez inicial o esfuerzo de cizalla de las pastas.

- ✘ Existe una relación indirecta entre el módulo de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  de las disoluciones de waterglass en la formación del gel C-S-H primario. Así pues, al incrementarse la concentración se requieren menores valores de módulo para que se produzca la formación del gel.
- ✘ La fluidez, determinada mediante el ensayo de *Minislump*, de estas pastas de AAS-Wg es, en general, superior a la del OPC. En ellas, cuando se produce la formación del gel primario, se observa la pérdida total de la fluidez de las mismas al ser éste un ensayo estático. Los valores del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  a los que se observa la formación del gel son menores a los determinados en los ensayos reológicos (dinámicos).

### 6.2.2. Reología de pastas de ceniza volante activadas alcalinamente (AAFA)

Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✘ La temperatura de curado es el factor que condiciona en mayor medida la reología de las pastas de AAFA, mostrando un comportamiento diferenciado cuando se trabaja en los intervalos de entre 25 – 50 °C, 55 – 65 °C y 70 – 85 °C.
- ✘ La incorporación de silicato sódico hidratado (waterglass) tiene, en general para todas las temperaturas estudiadas, un efecto fluidificante en las pastas.
- ✘ La fluidez de las pastas determinada a través de los ensayos de “minislump” a 25, 65 y 85 °C es similar en todas ellas durante los primeros minutos de ensayo. Después, está condicionada por la temperatura de ensayo, observándose la pérdida total de la fluidez en las pastas ensayadas a 85 °C.

Temperaturas entre 25 °C y 50 °C:

- ✘ La clave del comportamiento reológico observado en estas pastas a bajas temperaturas es el hecho de que no se produce la activación de las cenizas volantes. Mostrando un comportamiento reológico de tipo pseudo-newtoniano. La evolución del esfuerzo de cizalla, en estas pastas, es dependiente de la propia disolución activadora. Cambios en la viscosidad de la disolución, ya sean debidos a incrementos en la concentración del activador o a la incorporación de waterglass (15 o 25%), tienen un efecto directo en la reología de las pastas.

## 6. CONCLUSIONES FINALES

---

- ✧ Un incremento de la temperatura de ensayo implica un descenso del esfuerzo de cizalla de las pastas cuando no se producen reacciones en las mismas. En ese momento, estas pastas se rigen por la ley de Arrhenius; los aumentos de temperatura implican la disminución de la viscosidad y por lo tanto del esfuerzo de cizalla.
- ✧ A partir de 50 °C se detectan aumentos progresivos en el esfuerzo de cizalla correspondientes a la formación de productos de reacción, siendo su comportamiento reológico, a partir de esta temperatura, de tipo espesante.

### Temperaturas entre 55 °C y 65 °C:

- ✧ En este intervalo de temperaturas, donde sí se produce la activación alcalina de las cenizas volantes, cobran peso en la evolución del esfuerzo de cizalla, factores tales como la concentración de la disolución activadora y la incorporación de waterglass.
- ✧ Un aumento en la temperatura de reacción y en la concentración de la disolución activadora implican un aumento del esfuerzo de cizalla de las pastas. Éstas se ajustan al modelo reológico de Bingham, manteniendo esfuerzos umbrales de cizalla prácticamente lineales durante todo el ensayo.
- ✧ La incorporación de waterglass en la disolución activadora ejerce un efecto fluidificante, siendo más intenso cuanto mayor sea el porcentaje sustituido en la disolución de NaOH. Las pastas que incorporan los menores porcentajes (15% en peso) se ajustan al modelo reológico de Bingham, mientras que las que incorporan un 25% se ajustan al modelo de Herschel-Bulkley, manteniendo en ambos casos esfuerzos umbrales de cizalla prácticamente constantes.
- ✧ Mediante este estudio reológico se han detectado, en las pastas activadas con NaOH 10M sin y con un 15% de waterglass, ensayadas a 65 °C, unas señales de aumento del esfuerzo de cizalla que pueden asociarse a la formación de un gel inicial metaestable de aluminosilicatos rico en aluminio.

### Temperaturas entre 70 °C y 85 °C:

- ✧ El comportamiento reológico de todas estas pastas es claramente distinto al observado anteriormente debido a la intensa reacción de activación alcalina que se produce a estas temperaturas. Independientemente de la concentración del activador, tanto el esfuerzo de cizalla como el esfuerzo de cizalla umbral de las pastas aumenta de forma exponencial con el tiempo de ensayo. Las pastas activadas sin y con un 15% de waterglass se ajustan al modelo reológico de Herschel-Bulkley, mientras que las que incorporan un 25% se ajustan a Bingham.
- ✧ Un aumento de la temperatura conduce a un incremento del esfuerzo de cizalla; siendo más intenso con el aumento de la concentración de la disolución. La incorporación de waterglass tiene también un efecto fluidificante a estas temperaturas.
- ✧ La formación del gel inicial metaestable de aluminosilicatos se detecta en todas las pastas activadas con NaOH independientemente de la concentración de la disolución activadora. Viéndose adelantada su aparición al aumentar la concentración y la temperatura.
- ✧ La formación del gel inicial en las pastas activadas con waterglass es dependiente de la concentración del activador y del porcentaje de waterglass. Se requieren altas concentraciones de NaOH y bajas sustituciones (15% Wg). Aumentos en el porcentaje de waterglass implican la aparición de la señal muy retrasada y mucho menos intensa debido a la disminución de la concentración de  $\text{OH}^-$  que se produce al incorporar iones silicato en el medio.

### 6.2. Estudio de la estabilidad química o durabilidad de pastas de sistemas alcalinos de AAS y AAFA frente a una disolución de 6M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : ***DURABILIDAD EN MEDIO ÁCIDO DE PASTAS DE AAS Y AAFA***

Las principales conclusiones extraídas en cuanto a la durabilidad en este medio ácido se van a subdividir en dos apartados en función del silicoaluminato (escoria vítrea de horno alto y ceniza volante) de partida empleado:

6.2.1. Durabilidad de pastas de AAS en medio ácido

6.2.2. Durabilidad de pastas de AAFA en medio ácido

#### 6.2.1. Durabilidad de pastas de AAS en medio ácido

- ✧ Los resultados obtenidos han permitido demostrar que las pastas de AAS experimentan procesos de descalcificación al ser sometidas a la acción de una disolución de 6M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Este proceso es más lento y menos agresivo que el experimentando por las pastas de OPC, a iguales tiempos y condiciones de ensayo. Esto es debido, fundamentalmente, a las diferencias estructurales entre el gel C-S-H de las pastas de OPC y el gel C-A-S-H de las pastas de AAS. El gel C-S-H es un gel más básico, con una mayor relación Ca/Si y con un empaquetamiento menos denso (LD y HD) que el gel C-A-S-H; permitiendo que el calcio de su estructura sea más fácilmente lixiviable.
- ✧ El ataque en medio ácido sobre las pastas de AAS produce la descalcificación de las pastas, y la consecuente disminución de la relación Ca/Si en los geles así como la formación de geles con alto contenido en silicio, tipo gel de sílice. Las alteraciones en los geles C-A-S-H conducen a un aumento del grado de amorficidad de las pastas y el tratamiento con la disolución agresiva a la formación de nuevos compuestos:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Todas estas alteraciones conducen a una disminución de las resistencias mecánicas de los materiales basados en la activación alcalina de las escorias vítreas de horno alto, aunque siempre en menor medida de las encontradas en las pastas de OPC.
- ✧ En los procesos de activación alcalina, la composición química y naturaleza vítrea de la escoria de horno alto tiene una notable influencia en su reactividad y por tanto en la proporción, composición y estructura de los geles C-A-S-H formados, así como en los productos de reacción secundarios; siendo el contenido en MgO de la escoria un parámetro fundamental. El aumento de dicho óxido en la escoria implica la formación,



tras la activación alcalina, de geles C-A-S-H con menores contenidos de Al (IV), así como la formación de compuestos secundarios tipo hidrotalcita. Por el contrario, menores contenidos en MgO conllevan la formación de geles C-A-S-H con mayor porcentaje de unidades  $Q^2$  (1Al) y  $Q^3$  (1Al), una proporción mayor de Al (IV) y cadenas más entrecruzadas y con mayores longitudes medias de cadena (LMC).

- ✘ El proceso de descalcificación de las pastas de AAS depende de la estructura de los geles C-A-S-H formados. Los geles con mayor contenido en Al (IV) son más ácidos, con cadenas más largas, con un mayor entrecruzamiento y por lo tanto más estables y resistentes a estas condiciones de ataque. Así mismo, tras el ataque ácido y la descalcificación correspondiente se forman geles más compactos y estables, debido al alto nivel de entrecruzamiento que presentan sus cadenas. El proceso de lixiviación o descalcificación de las AAS se da tanto sobre el gel C-A-S-H como sobre los productos secundarios de reacción (fases tipo hidrotalcita), sin embargo, la escoria anhidra no se ve afectada.

### 6.2.2. Durabilidad de pastas de AAFA en medio ácido

- ✘ Las pastas de AAFA experimentan pequeñas alteraciones al permanecer en contacto con la disolución de 6M  $NH_4NO_3$ . Dichas alteraciones son mucho menores que las observadas en las pastas de AAS y en las de OPC a iguales tiempos y condiciones de ensayo. Esto se debe, al igual que en el caso de las pastas de AAS, a las diferencias composicionales y estructurales entre los geles C-S-H de las pastas de OPC y los geles N-A-S-H formados en las pastas de AAFA.
- ✘ Tras permanecer durante 21 días en contacto con la disolución agresiva las pastas de AAFA lixivian pequeñas cantidades de calcio y magnesio, siempre muy inferiores a las lixiviadas por las pastas de OPC. El aluminio que forma parte del gel N-A-S-H no se ha lixiviado, en ningún caso, tras el contacto con la disolución agresiva de 6M  $NH_4NO_3$ .
- ✘ La consecuencia directa del ataque, por parte de la disolución agresiva, sobre las pastas de AAFA es la formación de geles N-A-S-H más ricos en silicio, como ha quedado demostrado a través de RMN y FTIR.

- ✧ A través de este estudio se ha comprobado que aunque el aluminio no se lixivia a la disolución agresiva sí que se extrae parcialmente del gel N-A-S-H. En el caso de las pastas de AAFAE a través del estudio detallado de los espectros de FITR. En las bandas de absorción entre 1200 y 850  $\text{cm}^{-1}$  se observó la presencia de una banda de vibración Al-OH que puede ser debida a la formación de hidróxidos de aluminio, donde el aluminio se encuentra en coordinación tetraédrica. En las pastas de AAFA-Ca a través de  $^{27}\text{Al}$  RMN y de BSEM/SEM/EDX se ha detectado también la formación de hidróxidos de aluminio, en este caso en coordinación octaédrica. En ambos casos estos compuestos son insolubles en las condiciones de pH del ataque por lo que no se lixivian.
- ✧ La composición química de las cenizas volantes de partida es un factor determinante en su reactividad y por lo tanto en la estructura de los geles N-A-S-H formados. Siendo especialmente importante el valor de la pérdida por calcinación. El gel N-A-S-H formado a partir de la activación de la ceniza FA-E, con una pérdida por calcinación del 2.1%, presenta relaciones Si/Al  $\approx 2$ , mientras que, el formado a partir de las cenizas FA-C, con un 14.7% de pérdida por calcinación, está compuesto mayoritariamente por átomos de silicio. Esto se traduce, tras el ataque ácido, en un distinto comportamiento resistente en función de la ceniza de partida. Las pastas de AAFA-E sufren una disminución del 15% tras 21 días, observándose el aumento de la proporción de poros grandes. Mientras que en las pastas de AAFA-C, que partían de valores de resistencia mecánica muy bajos antes del ataque, se ven incrementadas sus resistencias mecánicas (siendo en todo momento muy inferiores a las de las pastas de AAFA-E) por la formación de mayor cantidad de gel de sílice.

## **CAPÍTULO 7**

### **LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DE FUTURO**



Como consecuencia de la investigación realizada y de las conclusiones obtenidas, se proponen las siguientes líneas de investigación de futuro:

### **En cuanto a la durabilidad de los cementos alcalinos:**

- ✦ Desarrollar especificaciones y recomendaciones para modificar la normativa vigente en torno a la durabilidad de los AAM, para que sea aplicable a esta clase de materiales tan distintos al cemento Pórtland. A este respecto, tal y como se comentó en el Capítulo 1 de la presente Tesis Doctoral, existe un grupo específico de la RILEM (RILEM TC 247-DTA) cuyo fin principal es crear metodologías y protocolos apropiados para ensayar correctamente la durabilidad de estos materiales. Este grupo está encargado de coordinar distintos laboratorios, industrias y centros de investigación, con el objetivo de realizar ensayos de durabilidad en distintas áreas (penetración de cloruros, carbonatación, etc.) para alcanzar un consenso en cuanto a la realización de este tipo de ensayos.

### **En cuanto a la reología de cementos alcalinos:**

- ✦ Estudiar en profundidad los geles primarios detectados a través de este estudio reológico con el fin de determinar su estructura en función de la naturaleza y concentración de los activadores alcalinos empleados.
- ✦ Conocer el comportamiento reológico de morteros y hormigones alcalinos. Definir las mejores condiciones de preparación de estos materiales atendiendo a su comportamiento reológico, para de esa forma sentar las bases científico-tecnológicas que den soporte a la sostenibilidad y la normalización de este tipo de productos y que permitan, finalmente, poner en el mercado a estos materiales de construcción más eco-eficientes.
- ✦ Estudiar el efecto de la naturaleza y granulometría de los áridos (silíceo, calizo, reciclados, vítreos, etc.) en la reología de los morteros y hormigones de AAM. Teniendo en cuenta que el papel de los áridos es fundamental en el comportamiento reológico y que en los pocos trabajos de investigación existentes se han utilizado fundamentalmente áridos silíceos, se considera necesario estudiar varios tipos de áridos con el fin de poder emplear en la preparación de estos materiales los áridos disponibles en cada zona.

## 7. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DE FUTURO

---

- ✕ Conocer el efecto de nuevos aditivos superplastificantes y modificadores de la viscosidad, existentes en el mercado, que puedan ser relativamente estables en los medios alcalinos de los sistemas de AAM. Debido a la disparidad de resultados encontrados en la bibliografía en cuando a la trabajabilidad y el comportamiento mecánico de hormigones de AAS y AAFA con diferentes aditivos, es necesario profundizar en esta línea para encontrar aditivos válidos para estos sistemas de AAM.

## **CAPÍTULO 8**

### **BIBLIOGRAFÍA**





### A

- Abora K., Beleña I., Bernal S.A., Dunster A., Nixon P.A., Provis J.L., Tagnit-Hamou A. Winnefeld F. (2014). "Durability and testing-chemical matrix degradation processes". Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. John L. Provis y Jannie S.J. van Deventer, Editors. Springer.
- Adam A.A. (2009). "Strength and durability properties of alkali activated slag and fly ash-based geopolymer concrete". Tesis doctoral. RMIT University.
- Alonso M.M., Palacios M., Puertas F., De la Torre A.G., Aranda M.A.G. (2007). "Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology". *Materiales de Construcción*. 57, 286, 65-81.
- Al-Otaibi S. (2008). "Durability of concrete incorporating GGBS activated by water-glass". *Construction and Building Materials*. 22, 2059-2067.
- Andersen M.D., Jakobsen H.J., Skibsted J. (2004). "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy". *Cement and Concrete Research*. 34, 857-868.
- ANSI/ANS-16.1 (2003;R2008 (R=Reaffirmed)). "Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure" American Nuclear Society.
- ASTM C618-08a. "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete". ASTM International.
- Ash J.E., Hall M.G., Langford J.I., Mellas M. (1993). "Estimations of degree of hydration of Portland cement pastes". *Cement and Concrete Research*. 23, 399-406.
- Arjuan P., Silsbee M.R., Roy D.M. (1997). 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cements, Gotteborg (Sweden).

### B

- Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.B. (1999). "Alkali activation of australian slag cements". *Cement and Concrete Research*. 20, 1, 113-120.
- Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.G. (2000). "Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concretes". *Cement and Concrete Research*. 30, 9, 1367-1374.
- Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.-B. (2001a). "Resistance of alkali-activated slag concrete to alkali-aggregate reaction". *Cement and Concrete Research*. 31, 331-334.
- Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.-B. (2001b). "Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation". *Cement and Concrete Research*. 31, 1277-1283.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

---

- Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.-B. (2002). "Sulfate attack on alkali-activated slag concrete". *Cement and Concrete Research*. 32, 211-216.
- Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.-B. (2003). "Resistance of alkali-activated slag concrete". *Cement and Concrete Research*. 33, 1607-1611.
- Bakharev T. (2005). "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions". *Cement and Concrete Research*. 35, 1233-1246.
- Bakharev T. (2006). "Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing". *Cement and Concrete Research*. 36, 1134-1147.
- Banfill P.F.G. (2003). "The rheology of fresh cement and concrete. A review". *Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, South Africa, 50-62
- Bascarevic Z., Komljenovic M. M., Miladinovic Z., Nikolic V., Marjanovic N., Zujovic Z., Petrovic R. (2013). "Effects of the concentrated  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers". *Construction and Building Materials*. 41, 570-579.
- Bascarevic Z. (2015). "The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack". *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindapasirt, Editors. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing.
- Ben Haha M., Lothenbach B., Le Saout G., Winnefeld F. (2011a). "Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – Part I: Effect of  $\text{MgO}$ ". *Cement and Concrete Research*. 41, 955-963.
- Ben Haha M., Le Saout G., Winnefeld F., Lothenbach B. (2011b). "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., Mejía de Gutierrez R., Rose V., Provis J.L. (2010). "Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags". *Cement and Concrete Research*. 40, 6, 898-907.
- Bernal S.A., Provis J.L., Mejía de Gutierrez R., Rose V. (2011a). "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends". *Cement and Concrete Composites*. 33, 1, 46-54.
- Bernal S.A., Mejía de Gutiérrez R., Pedraza A.L., Provis J.L., Rodríguez E.D., Delvasto S. (2011b). "Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes". *Cement and Concrete Research*. 41, 1-8.
- Bernal S.A., Provis J.L., Brice D.G., Kilcullen A., Duxson P., van Deventer J.S.J. (2012). "Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimate the real service life: The role of the pore solution". *Cement and Concrete Research*. 42, 1317-1326.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Bernal S.A., Provis J.L., Walkley B., San Nicolas R., Gehman J.D., Brice D.G. Kilcullen A., Duxson P. van Deventer J.S.J. (2013). "Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation". *Cement and Concrete Research*. 53, 127-144.
- Bernal S.A., Provis J.L., Fernández-Jiménez A., Krivenko P.V., Kavalerova E., Palacios M., Shi C. (2014a). "Binder Chemistry-High-Calcium Alkali-Activated Materials. Provis J.L., van Deventer J.S.J. (eds). "Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. Springer.
- Bernal S. A., San Nicolas R., Provis J.L., Mejía de Gutierrez R., van Deventer J.S.J. (2014b). "Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes". *Materials and Structures*. 47, 4, 693-707.
- Bernal S.A., San Nicolas R., Myers R.J., Mejía de Gutierrez R., Puertas F., Van Deventer J.S.J., Provis J.L. (2014c). "MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders". *Cement and Concrete Research*. 57, 33-43.
- Bernal S.A. (2015). "The resistance of alkali-activated cement-based binders to carbonation. Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindapasirt, Editors. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing.
- Bonk F., Schneider J., Cincotto M.A., Panepucci H. (2003). "Characterization by multinuclear high-resolution NMR of hydration products in activated blast-furnace slag pastes". *Journal of American Ceramic Society*. 86, 10, 1712-1719.
- Bortnovsky O., Dedecek J., Tvaruzkova Z., Sobalik Z., Subrt J. (2008). "Metal Ions as Probes for characterization of geopolymer materials". *Journal of American Ceramic Society*. 91, 9, 3052-3057.
- Burgos-Montes O., Palacios M., Rivilla P., Puertas F. (2012). "Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions". *Construction and Building Materials*. 31, 300-309.



- Castellote M., Fernandez L., Andrade C., Alonso C. (2009). "Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO<sub>2</sub> concentrations". *Materials and Structures*. 42, 515-525.
- Criado M., Palomo A., Fernández-Jiménez A. (2005). "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products". *Fuel*. 84, 2048-2054.
- Criado M. (2007a). Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles N – A – S – H en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tesis doctoral, Madrid.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Criado M., Fernández-Jiménez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., Palomo A. (2007b). "An XRD study of the effect of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of Fly ash". *Cement and Concrete Research*. 37, 671-679.
- Criado M., Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J. (2008). "Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash. Part II:  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR survey". *Microporous Mesoporous Materials*. 109, 525-534.
- Criado M., Palomo A., Fernandez-Jimenez A., Banfill P.F.G. (2009). "Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology". *Rheological Acta*. 48, 447-455.
- Cyr M., Pouchet R. (2015). "Resistance to alkali-aggregate reaction (AAR) of alkali-activated cement-based binders". *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasirt, Editors. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing.



- Davidovits J. (2011). "Geopolymer Chemistry and Applications". 3<sup>rd</sup> edn, Saint-Quentin: Institut Geopolymere.
- Deja J. (2002a). "Carbonation aspects of alkali activated slag mortars and concretes". *Silicates Industriels*. 67, 37-42.
- Deja J. (2002b). "Immobilization of  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in alkali-activated slag binders". *Cement and Concrete Research*. 32, 1971-1979.
- Deng M., Mingshu T. (1993). "Mechanism of dedolomitization and expansion of dolomitic rocks". *Cement and Concrete Research*. 23, 1397-1408.
- Dent Glasser L.S., Kataoka N. (1981). "The chemistry of "Alkali-Aggregate" reaction". *Cement and Concrete Research*. 11, 1-9.
- Donatello S., Palomo A., Fernández-Jiménez A. (2013). "Durability of very high volume fly ash cement pastes and mortars in aggressive solutions". *Cement and Concrete Composites*. 38, 12-20.
- Duxson P., Provis J., Grant L., Mallicoat S., Kriven W., van Deventer J.S.J. (2005). "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties". *Colloids and Surfaces A*. 269, 47-58.
- Duxson P., Mallicoat S.W., Lukey G.C., Kriven W.M., van Deventer J.S.J. (2007). "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 292, 8-20.
- Duxson P., Provis J.L. (2008). "Designing precursors for geopolymer cements". *Journal of American Ceramic Society*. 91, 3864-3869.



- EA NEN7375 (2004). "Leaching characteristics of granular building and waste materials. Determination of the availability of inorganic components for leaching: the tank test. Environmental Agency, London.
- EHE-08: Instrucción de hormigón estructural
- Engelhardt G., Michel D. (1987) "High resolution solid-state of silicates and zeolites". John Wiley and Sons Ed.
- Escalante-García J., Fuentes A.F., Gorokhovskiy A., Fraire-Luna P.E., Mendoza-Suarez G. (2003). "Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis". Journal of American Ceramic Society. 86, 12, 2148-2153.



- Fernández-Bertos M., Simons S.J.R., Hills C.D., Carey P.J. (2004). "A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>". Journal of Hazardous Materials B112. 193-205.
- Fernández-Jiménez A., Puertas F., Fernández-Carrasco L. (1996). "Alkaline-sulphate activation processes of a Spanish blast furnace slag". Materiales de Construcción. 46, 241, 23-37.
- Fernández-Jiménez A., Puertas F. (1997). "Alkali-activated slag cements: kinetic studies". Cement and Concrete Research. 27, 3, 359-368.
- Fernández-Jiménez A., Palomo J.G., Puertas F. (1999). "Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behavior". Cement and Concrete Research. 29, 1313-1321.
- Fernández-Jiménez A. (2000). Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso. Tesis doctoral, Madrid.
- Fernández-Jiménez A., Puertas F. (2001). "Setting of alkali-activated slag cement: influence of activator nature". Advances in Cement Research. 13, 3, 115-121.
- Fernández-Jiménez A., Puertas F. (2002). "The alkali-silica in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate". Cement and Concrete Research. 32, 1019-1027.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A. (2003a). "Characterization of fly ashes: potencial reactivity as alkaline cements". Fuel. 82, 2259-2265.
- Fernández-Jiménez A., Puertas F., Sobrados I., Sanz J. (2003b). "Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator". Journal of American Ceramic Society. 86, 8, 1389-1394.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Fernández-Jiménez A., Puertas F. (2003c). "Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements". *Advances in Cement Research*. 15, 3, 129-136.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A. (2005a). "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator". *Cement and Concrete Research*. 35, 1984-1992.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Alonso M.M. (2005b). "Alkali activation of fly ashes: mechanisms of reaction". *Congress of Non-Traditional Cement and Concrete II*, Ed. V. Bilek and Z. Kersner, Brno University of Technology, 1-12.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Criado M. (2005c). "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model". *Cement and Concrete Research*. 35, 1204-1209.
- Fernández-Jiménez A., Macphee D.E., Lachowski E.E., Palomo A. (2005d). "Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix". *Journal of Nuclear Materials*. 346, 185-193.
- Fernández-Jiménez A., Macphee D.E., Lachowski E.E., Palomo A. (2005e). "Fixing arsenic in alkali-activated cementitious matrices". *Journal of American Ceramic Society*. 88, 5, 1122-1126.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A. (2005f). "Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure". *Microporous and Mesoporous Materials*. 86, 207-214.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Criado M. (2006a). "Alkali activated fly ash binders: a comparative study between sodium and potassium activators". *Materiales de Construcción*. 56, 51-65.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J. (2006b). "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes". *Microporous and Mesoporous Materials*. 91, 111-119.
- Fernández-Jiménez A., García-Lodeiro I., Palomo A. (2007). "Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials". *Journal of Materials Science*. 42, 3055-3065.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Pastor J.Y., Martín A. (2008). "New Cementitious Materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures". *Journal of American Ceramic Society*. 91, 10, 3308-3314.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A. (2009) "Nanostructure/microstructure of fly ash geopolymers". Provis J.L., van Deventer J.S.J. (eds) "Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications". Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Fernández-Jiménez A., Zibouche F., Boudissa N., García-Lodeiro I., TahartAbadlia M., Palomo A. (2013). "Metakaolin-slag-clinker blends. The role of Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup> as alkaline activators of these ternary blends". *Journal of American Ceramic Society*. 96, 6, 1991-1998.
- Ferraris C.F., Obla K.H., Hill R. (2001). "The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete". *Cement and Concrete Research*. 31, 245-255.



- Gadsden J.A. (1975). "Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds". Butterworth & CO Publishers, London.
- Gao X., Yu Q.L., Brouwers H.J.H. (2015). "Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends". *Construction and Building Materials*. 80, 105-115.
- García-Díaz I., Puertas F., Gazulla M.F., Gomez M.P., Palacios M. (2009). "Effect of ZnO, ZrO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on clinkerization process. Part II. Phase separation and clinker phase distribution". *Materiales de Construcción*. 59, 294, 53-74.
- García-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A. (2007). "Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems". *Cement and Concrete Research*. 37, 175-183.
- García-Lodeiro I., Macphee D.E., Palomo A., Fernández-Jiménez A. (2009). "Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis". *Cement and Concrete Research*. 39, 147-153.
- García-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Macphee D.E. (2011). "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O". *Cement and Concrete Research*. 41, 923-931.
- García-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Pena P., Palomo A. (2014). "Alkali activation of synthetic aluminosilicate glasses". *Ceramic International*. 40, 5547-5558.
- García-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A. (2015). "An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders". *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasirt, Editors. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing.
- Glukhovskiy V.D. (1967). "Soil Silicate Articles and Structure (Gruntosilikatnyevyrobny I konstruktssii)", Ed. Budivelnyk Publisher, Kiev.
- Glukhovskiy V.D. (1994). "Ancient, modern and future concretes". First International Conference Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1, 1-8.
- Golaszewski J. (2006). "Rheology of fresh mortars and rheology of concrete mixtures". *Cement WapnoBeton*. 1, 17-28.
- Gordon L.E., Provis J.L., van Deventer J.S.J. (2011). "Durability of fly ash/GGBFS based geopolymers exposed to carbon capture solvents". *Advances in Applied Ceramics*, 110, 8, 446-452.
- Granizo M.L. Activación alcalina de metacaolín: Desarrollo de nuevos materiales cementantes. Tesis Doctoral. Madrid.

### H

- Handke M., Mozgawa W. (1993). "Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates". *Vibrational Spectroscopy*. 5, 75-84.
- Handke M., Mozgawa W., Nocun M. (1994). "Specific features of the IR spectra of silicate glasses". *Journal of Molecular Structure*. 325, 129-136.
- Handke M., Mozgawa W. (1995). "Model quasi-molecule Si<sub>2</sub>O as an approach in the IR spectra description glassy and crystalline framework silicates". *Journal of Molecular Structure*. 348, 341-344.
- Heukamp F.H., Ulm F.J., Germain J.T. (2001). "Mechanical properties of calcium-leached cement pastes. Triaxial stress states and the influence of the pore pressures". *Cement and Concrete Research*. 31, 767-774.
- Higuera I., Varga C., Palomo J.G., Gil-Maroto A., Vázquez T., Puertas F. (2012). "Comportamiento mecánico de mezclas de escoria vítrea de horno alto y metacaolín activadas alcalinamente. Estudio estadístico". *Materiales de Construcción*. 62, 306, 163-181.
- Hooton R.D. y Emery J.J. (1983). "Glass content determination and strength development predictions for vitrified blast furnace slag". *First Int. Conf. on the fly ash, silica fume, slag and other mineral by products in concrete*. Montebello, Quebec, Canada, SP 79-SO, 943-962.

### I

- Ismail I., Bernal S.A., Provis J.L., Hamdan S., van Deventer J.S.J. (2013). "Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure". *Materials and Structures*. 46, 361-373.

### K

- Kantro D.L. (1980). "Influence of Water-Reducing Admixtures on the Properties of Cement Paste-A Miniature Slump Test" *Cement Concrete Aggregates* 2, 2, 95-102.
- Kirkpatrick R.J., Xian-Dong Cong (1994). "An introduction to <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy of cements and concretes". *Application of NMR spectroscopy to cement science*. Ed . P.Colombet and A. Grimmer. 55-76.
- Komljenovic M.M., Bascarevic Z., Marjanovic N., Nikolic V. (2012). "Decalcification resistance of alkali-activated slag". *Journal of Hazardous Materials*. 233-234, 112-121.
- Komljenovic M.M., Bascarevic Z., Marjanovic N., Nikolic V. (2013). "External sulfate attack on alkali-activated slag". *Construction and Building Materials*. 49, 31-39.



- Kovalchuk G., Palomo A., Fernández-Jiménez A. (2008). "Activación alcalina de cenizas volantes. Relación entre el desarrollo mecánico resistente y la composición química de la ceniza". *Materiales de Construcción*. 58, 35-52.
- Kucherov A.P., Kochubei S.M. (1983). "Method for decomposition of a complex profile into elementary components using a preliminary analysis of its structure". *Journal of Applied Spectroscopy*. 38, 1, 124-128.



- Le Saout G., Ben Haha M., Winnefeld F., Lothenbach B. (2011). "Hydration degree of alkali-activated slags: A  $^{29}\text{Si}$  NMR study". *Journal of American Ceramic Society*. 94, 12, 4541-4547.
- Li C., Sun H., Li L. (2010). "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements". *Cement and Concrete Research*. 40, 1341-1349.
- Lothenbach B., Gruskovnjak A. (2007). "Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling". *Advances in Cement Research*. 19, 2, 81-92.



- Markovic S., Dondur V., Dimitrijevic R. (2003). "FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline". *Journal of Molecular Structure*. 654, 223-234.
- Marjanovic N., Komljenovic M., Bascarevic Z., Nikolic V., Petrovic R. (2015). "Physical-mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-blast furnace slag blends". *Ceramics International*. 41, 1421-1435.
- Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. (2002). "Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra". *Magnetic Resonance in Chemistry*. 40, 70-76.
- Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P. (2006). "The AFm phase in Portland cement". *Cement and Concrete Research*. 37, 118-130.
- Miranda J., Flores-Alés V., Barrios J. (2000). Aportaciones al estudio reológico de pastas y morteros de cemento Portland. *Materiales de Construcción*. 50, 257, 47-55.
- Moreno Botella R. (2005). *Reología de suspensiones cerámicas*. ISBN: 84-00-08322-9.
- Myers R.J., Bernal S.A., San Nicolas R., Provis J.L. (2013). "Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross linked substituted tobermorite model". *Langmuir*. 29, 17, 5294-5306.

### N

- Nakamoto K. (1963). "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", New York-London, John Wiley & Sons.
- NORDTEST METHOD: NT Build 357. Concrete, repairing materials and protective coating: Carbonation resistance.

### P

- Pal S.C., Mukherjee A., Pathak S.R. (2003). "Investigation on hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete". Cement and Concrete Research. 33, 1481-1486.
- Palacios M., Puertas F. (2004). "Stability of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in high basic media". Materiales de Construcción. 54, 276, 65-86.
- Palacios M., Puertas F. (2005). "Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars". Cement and Concrete Research. 35, 1358-1367.
- Palacios M. (2006a). Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente. Tesis doctoral, Madrid.
- Palacios M., Puertas F. (2006b). "Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste". Journal of American Ceramic Society. 89, 10, 3211-3221.
- Palacios M., Puertas F., Banfill P.F.G. (2006). "Effect of organic admixtures on the activation process, rheological and mechanical properties and durability of alkali-activated slag pastes and mortars". Eight CANMET/ACI International Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Ed. V. M. Malhotra. 345-356.
- Palacios M., Banfill P.F.G., Puertas F. (2008). "Rheology and setting behavior of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect if organic admixture". ACI Materials Journal, 105, 2, 140-148.
- Palacios M., Houst Y.F., Bowen P., Puertas F. (2009). "Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes". Cement and Concrete Research. 39, 8, 670-677.
- Palacios M., Puertas F. (2011). "Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars". ACI Materials Journal. 108, 1, 73-78.
- Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., Grutzeck M.W. (1999). "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin". Cement and Concrete Research. 29, 997-1004.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Palomo A., Palacios M. (2003). "Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes. Part II. Stabilisation of chromium and lead". *Cement and Concrete Research*. 33, 289-295.
- Palomo A., Fernández-Jiménez A., Criado M. (2004a). "Geopolimeros: una única base química y diferentes microestructuras". *Materiales de Construcción*. 54, 275, 77-92.
- Palomo A., Alonso S., Fernández-Jiménez A., Sobrados I., Sanz J. (2004b). "Alkaline activation of fly ashes: a NMR study of the reaction products". *Journal of American Ceramic Society*. 87, 1141-1145.
- Palomo A., Fernández-Jiménez A., Kolvalchuck G. (2005a). "Some key factors affecting the alkali activation of fly ash". 2<sup>nd</sup> International Symposium on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno, Czech Republic.
- Palomo A., Banfill P.F.G., Fernández-Jiménez A., Swif D.S. (2005b). "Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements". *Advances in Cement Research*. 17, 4, 143-151.
- Papias D., Balomenos E., Sakkas K. (2015). "The fire resistance of alkali-activated cement-based concrete binders". *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindapasirt, Editors. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing.
- Pena P., Rivas Mercury J.M., de Aza A.H., Turillas X., Sobrados I., Sanz J. (2008). "Solid-state <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures". *Journal of Solid State Chemistry*. 181, 1744-1752.
- Pérez G., Sanz J.M. (2002). "Infrared characterisation of evaporated SiO thin films". *Thin Solid Films*. 416, 24-30.
- Perez G., Guerrero A., Gaitero J.J., Goñi S. (2014). "Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra". *Journal of Material Science*. 49, 142-152.
- Portuguese Standard LNEC E391. Betoas. Determinacao da resistencia a carbonatacao. Estacionario.
- Puertas F. (1993). Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Materiales de Construcción*. 43, 229, 37-48.
- Puertas F. (1995). "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro" *Materiales de Construcción*. 45, 239, 53-64.
- Puertas F., Martínez-Ramírez S., Alonso S., Vázquez T. (2000). "Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products". *Cement and Concrete Research*. 30, 1625-1632.
- Puertas F., Gutierrez R., Fernández-Jiménez A., Delvasto S., Maldonado J. (2002). "Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack". *Materiales de Construcción*. 52, 267, 55-71.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Puertas F., Fernández-Jiménez A. (2003a). "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes". *Cement and Concrete Composites*. 25, 287-292.
- Puertas F., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Izquierdo J.D., Granizo M.L. (2003b). "Effect of superplasticisers on the behaviour and properties of alkaline cements". *Advances in Cement Research*. 15, 1, 23-28.
- Puertas F., Fernández-Jiménez A., Blanco-Varela M.T. (2004). "Pore solution in alkali-activated slag cements pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate". *Cement and Concrete Research*. 34, 139-148.
- Puertas F., Fernández-Jiménez A., Blanco-Varela M.T. (2004). "Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate". *Cement and Concrete Research*. 34, 1, 139-148.
- Puertas F., Palacios M., Vazquez T. (2006). "Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *Journal of Materials Science*. 41, 3071-3082.
- Puertas F., Palacios M., Gil-Maroto A., Vazquez T. (2009). "Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type". *Cement and Concrete Composites*. 31, 277-284.
- Puertas F., Palacios M., Manzano H., Dolado J.S., Rico A., Rodriguez J. (2011). "A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements". *Journal of the European Ceramic Society*. 31, 2043-2056.
- Puertas F., Goñi S., Hernández M. S., Varga C., Guerrero A. (2012a). "Comparative study of accelerated decalcification process among C<sub>3</sub>S, grey and white cement pastes". *Cement and Concrete Composites*. 34, 3, 384-391.
- Puertas F., Goñi S., Hernández M.S., Varga C., Guerrero A. (2012b). "Accelerated Decalcification in C<sub>3</sub>S, Grey and White Cement Pastes. Effect on the Micro and Nanostructure of C-S-H". *NICOM 4: 4<sup>th</sup> International Symposium on Nanotechnology in Construction Agios Nikolaos, Crete, Greece*.
- Puertas F., Varga C., Alonso M.M. (2014). "Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution" *Cement and Concrete Composites*. 53, 279-288.
- Provis J.L., van Deventer J.S.J. (eds) (2009). "Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications". Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Provis J.L., van Deventer J.S.J. (eds) (2014a). "Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. Springer.
- Provis J.L. (2014). "Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?". *Materials and Structures*. 47, 11-25.

### R

- RILEM CPC-18. "Measurement of hardened concrete carbonation depth".
- Richardson I.G., Brough A.R., Brydson R., Groves G.W., Dodson C.M. (1993). "Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS". *Journal of American Ceramic Society*. 76, 2285-2288.
- Richardson I.G. (1999). "The nature of C-S-H in hardened cements". *Cement and Concrete Research*. 29, 1131-1147.
- Romagnoli M., Sassatelli P., LassinanttiGualtieri M., Tari G. (2014). "Rheological characterization of fly ash-based suspensions". *Construction and Building Materials*. 65, 526-534.
- Roy D.M., Jiang W., Silsbee M.R. (2000). "Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties". *Cement and Concrete Research*. 30, 1879-1884.
- Rovnaníková P., Bayer P., Pavlas R. (2002). "Properties of alkali-activated aluminosilicate materials after high temperatures load. Part 1: Composition and microstructure". *Non-Traditional Cement & Concrete*, VlastimilBilek and ZbynekKersner (eds), Brno, ISBN 80-214-2130-4.
- Ruiz-Santaquiteria C., Torres-Carrasco M., Alonso M.M., Puertas F. (2013). "Valorización de residuos vítreos en la elaboración de morteros alcalinos" *Workshop on Environmental Impact of Buildings (WEIB)*. ISBN: 978-84-695-8575-7.

### S

- Sakkas K., Nomikos P., Sofianos A., Pnias D. (2013a). "Inorganic polymeric materials for passive fire protection of underground constructions". *Journal of Fire Materials*. 37, 140-150.
- Sakkas K., Nomikos P., Sofianos A., Pnias D. (2013b). "Utilisation of FeNi-slag for the production of inorganic polymeric materials for construction or for passive fire protection". *Waste Biomass Valor*, Published online: 17/11/2013 (doi: 10.1007/s12649-013-9278-z).
- Sakama P., Bortnovsky O., Dederek J., Tvaruzkova Z., Sobalik Z. (2011). "Geopolymer based catalyst-New group of catalytic materials". *Catalysis Today*. 164, 92-99.
- Shaughnessy R., Clark P. E. (1988). "The Rheological Behaviour of Fresh Cement Pastes". *Cement and Concrete Research*. 18, 327-341.
- Shi C., Day R.L. (1995). "A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements". *Cement and Concrete Research*. 25, 6, 1333-1346.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

---

- Shi C., Stegemann J.A. (2000). "Acid corrosion resistance of different cementing materials". Cement and Concrete Research. 30, 803-808.
- Shi C., Krivenko P.V., Roy D. (2006). "Alkali-activated Cements and Concretes". Taylor & Francis. London.
- Shi C., Fernández-Jiménez A., Palomo A. (2011) "New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement". Cement and Concrete Research. 41, 750-763.
- Short N.R., Brough A., Seneviratne A.M.G., Purnell P., Page C.L. (2004). "Preliminary investigations of the phase composition and fine pore structure of super-critically carbonated cement pastes". Journal of Material Sciences. 39, 5683-5689.
- Sindhunata, Provis J.L., Lukey G.C., Xu H., van Deventer J.S.J. (2008). "Structural evolution of fly ash based geopolymers in alkaline environments". Industrial & Engineering Chemistry Research. 47, 2991-2999.
- Sitarz M., Handke M., Mozgawa W., Galuskin E., Galuskina I. (2000). "The non-ring cations influence on silicoxygen ring vibrations". Journal of Molecular Structure. 555, 357-362.
- Stryczek S., Gonet A. (1998). "Predicting rheological parameters of slag-alkaline slurries". Archives of Mining Science. 43, 1, 97-104.

### T

- Tattersall G.H., Banfill P.F.G. (1983). "The rheology of fresh concrete". Ed, Pitman, Advanced Publishing Program.
- Taylor H.F.W. (1990). "Cement chemistry" Ed. Academic Press, London, U.K.

### U

- UNE EN 13295:2004. "Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistencia a la carbonatación".
- UNE-EN 1363-1:2000. "Ensayos de resistencia al fuego. Parte 1: Requisitos generales".
- UNE EN 196-2:2006. "Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos".
- UNE 23727:1990. "Ensayos de reacción al fuego de los materiales de construcción. Clasificación de los materiales utilizados en la construcción".

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- UNE 80-106-86 “Métodos de ensayo de cemento: Ensayos físicos. Determinación de la finura con el permeabilímetro Blaine”.
- UNE 80-225-93. “Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio reactivo en los cementos, puzolanas y en las cenizas volantes”.
- US EPA TCLP (1986). “Test methods for evaluating solid wastes, toxicity characteristic leaching procedures, Method 1311 SW-846, 3<sup>rd</sup>edn, Environmental Protection Agency, Washington, DC”.

### V

- Vance K., Dakhane A., Sant G., Neithalath N., (2014). “Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration”. *RheologicaActa*. 53, 843-855.
- Vázquez Moreno T. (1975). “Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento Pórtland por espectroscopía infrarroja”, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Voll D., Angerer P., Beran A., Schneider H. (2002). “A new assignment of IR vibrational modes in mullite”. *Vibrational Spectroscopy*. 30, 237-243.

### W

- Wan K., Li I., Sun W. (2013). “Solid-liquid equilibrium curve of calcium in 6mol/L ammonium nitrate solution”. *Cement and Concrete Research*. 53, 44-50.
- Wang S.D., Scrivener K.L., Pratt P.L. (1994). “Factors affecting the strength of alkali-activated slag”. *Cement and Concrete Research*. 24, 6, 1033-1043.
- Wang S.D., Scrivener K.L. (1995). “Hydration products of alkali activated slag cement”. *Cement and Concrete Research*. 25, 3, 561-571.
- [www.cembureau.be](http://www.cembureau.be) (página visitada el 10/02/2015)

### Z

- Zhang J., Provis J.L., Feng D., van Deventer J.S.J. (2008). “Geopolymers for immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>”. *Journal of Hazardous Materials*. 157, 587-598.
- Zhang Y.R., Ying G.Q., Xi O.S. (1988). “Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism”. *Silic. Ind.* 3, 4, 55-59.





# ANEXOS





# Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution



F. Puertas\*, C. Varga, M.M. Alonso

Eduardo Torroja Institute for Construction Science (IETcc-CSIC), Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 13 September 2013  
 Received in revised form 2 July 2014  
 Accepted 12 July 2014  
 Available online 21 July 2014

### Keywords:

Alkali-activated slag pastes  
 Rheology  
 Fluidity  
 Alkaline activator

## ABSTRACT

An understanding of the rheological behaviour of OPC-based products has been widely studied, for it is essential to determining and predicting the fresh and hardened characteristics and properties of pastes, mortars and concretes. The rheology of alkali-activated material (AAM) systems has been much less intensely researched, however.

The present study aimed to ascertain the effect of factors such as the nature and concentration of the alkaline activator on the rheological behaviour of alkali-activated slag (AAS) pastes, with a comparison between the rheological parameters and fluidity of these pastes to the same parameters in OPC. More specifically, the study explored how paste rheology was affected by the nature of the alkaline activator (NaOH, 50/50 wt% NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or waterglass – Wg), its concentration (3–5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> of slag weight) and, in the waterglass solution, the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio.

The findings showed that AAS paste rheology is affected by the nature of the activator. The rheological behaviour in AAS pastes activated with NaOH alone or combined with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was similar to the rheology observed in OPC pastes, and fit the Bingham model. Conversely, the AAS pastes activated with waterglass fit the Herschel–Bulkley model and their rheology proved to depend on both the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio and the Na<sub>2</sub>O concentration. Moreover, regardless of the activator used (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or waterglass), an increase in Na<sub>2</sub>O concentration implies a raise of shear stress.

The formation of primary C–S–H gel in Wg–AAS and its effect on paste rheology were confirmed. Gel formation was likewise shown to be related to the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio and activator concentration.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Rheology is the study of the fluidity and deformation of matter. An understanding of the rheological properties of cement pastes, mortars and concretes is requisite to ascertaining their consistency and workability and consequently their ease of casting or placement [1]. Cement system rheology also affects the microstructure and with it the mechanical behaviour and durability of the material [2].

A number of methods are in place for determining the fluidity of binders, including slump tests, the compactness factor and the Vebe consistometer. The advantages of these primarily empirical procedures are their low cost, on-site applicability and simplicity. As single measurement, single result tests, however, they may lead to erroneous conclusions, such as assuming that the same slump value indicates similarity between two pastes that may in fact be different. Another drawback to these methods is their high

sensitivity to the tester and test preparations. Methods able to characterise the rheology of these materials on the grounds of physical parameters are therefore required. Cement system fluidity can be determined from physical parameters such as viscosity or yield stress measured with viscometers or rheometers. Many authors have studied Portland cement paste rheology as a preliminary to determining the rheology of the respective mortars and concretes [3–9].

Rheological testing on Portland cement pastes, normally conducted with viscometers, consists of subjecting the pastes to shear at a given rate to break down the flocs formed mainly due to the hydration of cement grains. The shear rate (rotor speed) is then gradually lowered. As a rule, the down ramp on the shear rate vs shear stress ( $\tau$ ) curve is a straight line that fits the Bingham model (Eq. (1)): i.e., where the slope is the plastic viscosity ( $\mu$ ) and the y-intercept the yield stress ( $\tau_0$ ). Plastic viscosity is related to the number and size of the flocs, while the yield stress is a measure of the strength and number of inter-floc interrelations that are broken down when shear is applied [5].

\* Corresponding author.

E-mail address: [puertasf@ietcc.csic.es](mailto:puertasf@ietcc.csic.es) (F. Puertas).

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

The literature [1] nonetheless describes other models for cement paste rheological behaviour, such as the Ostwald de Waele and Herschel–Bulkley models (Eqs. (2) and (3), respectively).

$$\text{Ostwald de Waele model : } \tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\text{Herschel – Bulkley model : } \tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

where  $k$  is the consistency coefficient ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ) and  $n$  is the dimensionless fluidity index.

Very few studies have been conducted on alkaline activated cement paste, mortar or concrete rheology, however. These cements, which are more eco-efficient than conventional portland cements, are defined as binders resulting from the chemical interaction between highly alkaline solutions and a number of aluminosilicates of variable compositions (i.e., CaO content) and origin (natural or artificial). The term alkaline cements covers a wide variety of materials [10] whose differences depend on the origin and composition of their starting aluminosilicates. Alkali-activated slag and fly ash cements are among the most widely known for their availability and high performance. Due to the differences in the chemical composition of the starting material (vitreous blast furnace slag and aluminosiliceous fly ash, respectively), the reaction products and microstructures of these cements vary considerably. These features determine the properties of the resulting cements and concretes, which have been shown to exhibit suitable strength development and good durability [11–13]. Those properties, along with drying shrinkage, have likewise been proven to depend heavily on the nature of the activating solution [14,15].

For blast furnace slag, the activating solutions traditionally used include alkaline or alkaline-earth compounds such as hydroxides and siliceous salts. Of these, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (waterglass) are the most effective alkaline activators from the standpoint of mechanical and other properties [16]. Wang et al. [17] and Fernández–Jiménez and Puertas [18] studied the effect of these alkaline solutions (effect of activator type and concentration and  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio) on the mechanical properties, durability and activation kinetics of alkali-activated slag (AAS) cements. Their research showed that, for the best mechanical results, the optimal activator concentration ranged from 3.0% to 5.5%  $\text{Na}_2\text{O}$  (referred to slag mass), and for waterglass, a  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio of 1.0–1.5.

In a review of the setting time and mechanical strength behaviour of slag cement pastes activated with different alkaline solutions, Fernández–Jiménez and Puertas [19] demonstrated the key role of solution pH in slag dissolution and subsequent activation. These same authors [20–22] studied the effect of the type of alkali on the structure of the reaction products, reporting that the degree of condensation of the gels varied depending on the activator used. They attributed the differences in mechanical strength found by other authors to such variations.

As noted, very few studies have been conducted on alkaline cement rheology. Preliminary research on the rheological behaviour of sodium carbonate-activated slag pastes was conducted by Stryczek and Gonet [23]. Palacios et al. [24,25] also studied the rheology of AAS pastes and mortars activated with waterglass and NaOH (4%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Their results showed that paste rheology depended on the nature of the activator used: in waterglass-activated slag pastes and mortars, the extensive structural breakdown under shear made the Herschel–Bulkley model a better fit to the down ramp of the flow curve, while NaOH-activated pastes and mortars, like Portland cement pastes and mortars, behaved like Bingham fluids. They noted that the problem of undesirably short setting times for waterglass-activated slag mortars and concretes could be overcome by lengthening the mixing time up to 30 min. They also identified significant knock-on effects, for the resulting

improvements in matrix cohesion and compactness raised mortar mechanical strength by approximately 11%. Drying shrinkage in these mortars, in turn, was 16% lower than in mortars mixed for shorter times, due essentially to the decline in the percentage of pores smaller than  $0.05 \mu\text{m}$ . Lastly, longer mixing times were not observed to modify the chemical or mineralogical composition of the reaction products [26].

AAS system rheology may also be affected by the presence of superplasticisers. To date, however, the studies conducted by different authors have yielded contradictory results, with admixtures sometimes reported to have a fluidising effect and at others to exhibit anomalous behaviour due to their instability in basic media [27–33].

The factors involved in alkali-activated system rheology and workability have yet to be ranked by importance. The present study aimed to ascertain the effect of factors such as the nature and concentration of the alkaline activator on the rheological behaviour of alkali-activated slag (AAS) pastes.

## 2. Experimental

### 2.1. Blast furnace slag (BFS) and alkaline activators

The materials used in this study were: a commercial Portland cement, CEM I 52.5R (OPC), used as a reference and a vitreous blast furnace slag (BFS). The chemical composition, Blaine fineness (as per European standard EN 196–6), particle size distribution and 10%, 50% and 90% size cut-offs (by volume) for the materials are given in Table 1.

The alkaline solutions used to activate the BFS were prepared with a commercial sodium silicate (Merck waterglass:  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  molar ratio = 3.37; density = 1.36 g/mL), NaOH pellets (Panreac, 98% pure) and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Panreac, 99.5% pure).

Three solutions were used to activate the BFS:

- NaOH (N).
- 50/50 (wt%) NaOH/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NC).
- Waterglass ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  + NaOH) (Wg) with  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratios = 0.5, 0.8, 1.2, 1.5 and 2.

The effect of activator concentration (3%, 4% and 5%  $\text{Na}_2\text{O}$  by slag mass) on paste rheology was determined for all the samples. Table 2 lists the physical and chemical characteristics of the solutions used, along with the sample labels. The  $\text{OH}^-$  ion concentration was found by HCl titration.

### 2.2. Sample preparation and tests conducted

#### 2.2.1. Variations in shear stress in AAS pastes at a constant shear rate

The OPC pastes were prepared by mechanically stirring a mix of 80 g of cement with water at a liquid/solid ratio of 0.5 for 3 min. The same procedure was used for the AAS pastes, although here the liquid/solid ratio used was 0.55 to compensate for the density of the solutions (see Table 2). All the pastes were tested for 30 min on a Haake Rheowin Pro RV1 rotational rheometer fitted with a serrated cylindrical rotor and operating at a constant shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$ .

#### 2.2.2. Determination of rheological parameters (yield stress and plastic viscosity)

Paste rheological behaviour was characterised by determining yield stress and plastic viscosity, using the aforementioned rotational rheometer.

The procedure consisted of pre-shearing at  $100 \text{ s}^{-1}$  for 2 min, followed by ramping up from 0 to  $10 \text{ s}^{-1}$  in 1 min and from 10 to

**Table 1**  
OPC and BFS chemical composition, Blaine fineness and particle size distribution.

| Chemical composition                   |                  |       |                                |                                |      |                 |                   |       |      | Blaine (kg/m <sup>2</sup> ) |
|--|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------|-------|------|-----------------------------|
|  | SiO <sub>2</sub> | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | L.O.I | I.R. |                             |
| OPC                                    | 18.00            | 64.00 | 4.20                           | 2.20                           | 3.20 | 4.50            | 0.52              | 1.80  | –    | 470.50                      |
| BFS                                    | 35.50            | 41.00 | 13.60                          | 0.40                           | 4.10 | 0.10            | 0.01              | 2.70  | 0.64 | 325.00                      |
| <i>Particle size distribution (μm)</i> |                  |       |                                |                                |      |                 |                   |       |      |                             |
|  | VD10 (μm)        |       |                                | VD 50 (μm)                     |      |                 | VD90 (μm)         |       |      |                             |
| OPC                                    | 1.32             |       |                                | 8.80                           |      |                 | 28.00             |       |      |                             |
| BFS                                    | 0.94             |       |                                | 13.13                          |      |                 | 38.44             |       |      |                             |

**Table 2**  
Physical and chemical characteristics of the alkaline solutions and sample labelling.

| Activator                            | SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O | % Na <sub>2</sub> O | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | [OH <sup>-</sup> ] (M) | Sample       |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------|--------------|
| NaOH                                 | –                                   | 3%                  | 1.00                         | 0.41                   | AAS-N-3      |
|                                      |                                     | 4%                  | 1.00                         | 0.45                   | AAS-N-4      |
|                                      |                                     | 5%                  | 1.00                         | 0.48                   | AAS-N-5      |
| NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |                                     | 3%                  | 1.00                         | 0.46                   | AAS-NC-3     |
|                                      |                                     | 4%                  | 1.00                         | 0.51                   | AAS-NC-4     |
|                                      |                                     | 5%                  | 1.00                         | 0.54                   | AAS-NC-5     |
| Wg                                   | 0.5                                 | 3%                  | 1.00                         | 0.53                   | AAS-Wg 0.5–3 |
|                                      |                                     |                     | 1.00                         | 0.53                   | AAS-Wg 0.8–3 |
|                                      |                                     |                     | 1.00                         | 0.49                   | AAS-Wg 1.2–3 |
|                                      |                                     |                     | 1.00                         | 0.45                   | AAS-Wg 1.5–3 |
|                                      |                                     |                     | 1.16                         | 0.50                   | AAS-Wg 2–3   |
| Wg                                   | 0.5                                 | 4%                  | 1.00                         | 0.53                   | AAS-Wg 0.5–4 |
|                                      |                                     |                     | 1.15                         | 0.53                   | AAS-Wg 0.8–4 |
|                                      |                                     |                     | 1.17                         | 0.51                   | AAS-Wg 1.2–4 |
|                                      |                                     |                     | 1.19                         | 0.52                   | AAS-Wg 1.5–4 |
|                                      |                                     |                     | 1.20                         | 0.52                   | AAS-Wg 2–4   |
| Wg                                   | 0.5                                 | 5%                  | 1.16                         | 0.55                   | AAS-Wg 0.5–5 |
|                                      |                                     |                     | 1.19                         | 0.55                   | AAS-Wg 0.8–5 |
|                                      |                                     |                     | 1.20                         | 0.54                   | AAS-Wg 1.2–5 |
|                                      |                                     |                     | 1.20                         | 0.54                   | AAS-Wg 1.5–5 |
|                                      |                                     |                     | 1.29                         | 0.55                   | AAS-Wg 2–5   |

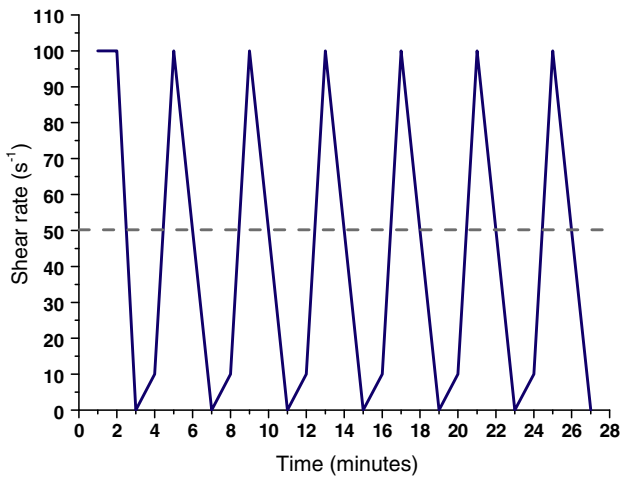


Fig. 1. Dynamic rheological testing with OPC and AAS pastes.

100 s<sup>-1</sup> in 1 min and then ramping down from 100 to 50 s<sup>-1</sup> in 1 min and from 50 to 0 s<sup>-1</sup> in 1 min. This cycle was repeated six times, with 5-min pauses in between cycles [31,34]. The test procedure is depicted in Fig. 1. The yield stress and plastic viscosity values used in the calculations were the means of at least three trials conducted on pastes activated with the same solution.

2.2.3. Paste fluidity (minislump test)

Paste fluidity was determined with the minislump test [35] on the samples 5, 7, 11, 30 and 60 min after hydration. The pastes

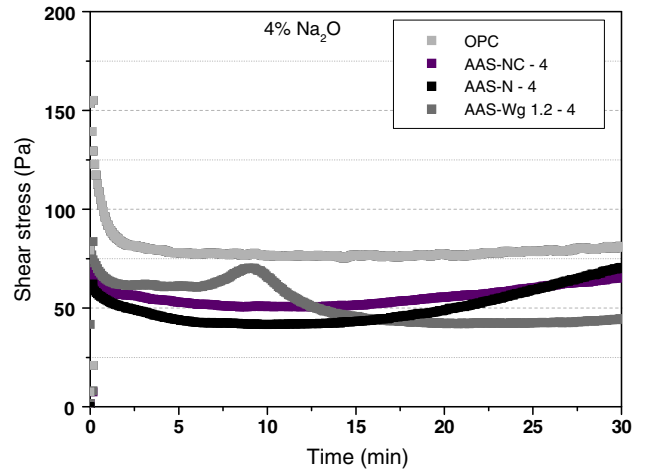


Fig. 2. Shear stress versus time in AAS pastes tested at a constant shear rate of 100 s<sup>-1</sup>: effect of the nature of the activator at constant concentration (4% Na<sub>2</sub>O by slag mass).

were prepared in a mixer (Ibertest Autotest 200/10) first for 1.5 min at low speed (140 rpm) and after a 30-s pause, for 1.5 min at high speed (285 rpm). At the specified times, the pastes were placed in a truncated cone measuring 190 × 381 × 572 mm, which was then capsized and emptied. The pastes were dropped 10 times on a flow table and the diameter was measured in three directions: the values used were the arithmetic means of these measurements. The pastes were prepared with 500 g of solid (OPC or BFS) and the same liquid/solid ratio used for rheological measurements.

3. Results and discussion

This section begins with a description and discussion of the nature of the activator. The reference concentration applied for all the activators compared was 4% Na<sub>2</sub>O by slag mass, i.e., the optimal value above which no significant change is observed in the parameters studied: reaction time, workability and mechanical strength [18]. The silica ratio used for waterglass was the mean value (1.2) in the range (1.0–1.5) defined by a number of authors to be optimal [17,18,36]. That discussion is followed by a review of the effect of concentration. Lastly, the findings on the joint effect of activator concentration and the silica ratio on paste rheology and fluidity in the waterglass-activated pastes are analysed.

3.1. Variations in shear stress in AAS pastes at a constant shear rate

3.1.1. Effect of the nature of the activator

Fig. 2 shows the variations in shear stress at a constant shear rate in pastes OPC, AAS-NC-4, AAS-N-4 and AAS-Wg 1.2–4.

Pastes AAS-N-4 and AAS-NC-4 exhibited behaviour reminiscent of the OPC paste pattern, with initial breakdown of the early-age

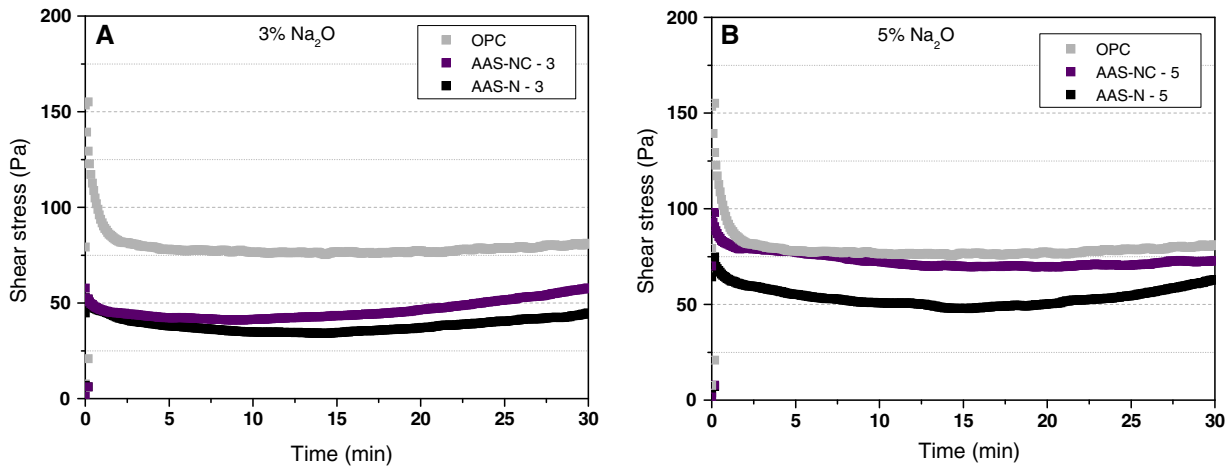


Fig. 3. Shear stress in OPC, AAS-N and AAS-NC: (A) 3% Na<sub>2</sub>O; (B) 5% Na<sub>2</sub>O.

flocs and practically constant shear stress through the end of the trial. The curve for paste AAS-Wg 1.2–4 differed, with a peak that started at around 6 min, reached its maximum at around 9 min and flattened after around 15 min. That peak is indicative of the formation and subsequent breakdown of a primary C–S–H gel generated by the interaction of the silicate ions in the activator and the Ca<sup>2+</sup> ions released during partial dissolution of the slag [25].

The breakdown of the primary gel can be attributed to shearing at a constant rate. Its formation in waterglass-activated pastes,

mortars and concretes governs the early setting times and the workability in these materials [19]. That same effect was reported by Palacios et al. [25,26], who also found that setting times in waterglass-activated AAS pastes could be controlled by lengthening the mixing times. These findings might have a major influence on technology of AAS concretes and can affect also to the standardization of these alternative materials. Increasing mixing times is possible to avoid the fast setting times and to improve the workability in AAS concrete preparation. Recently, on rheological studies

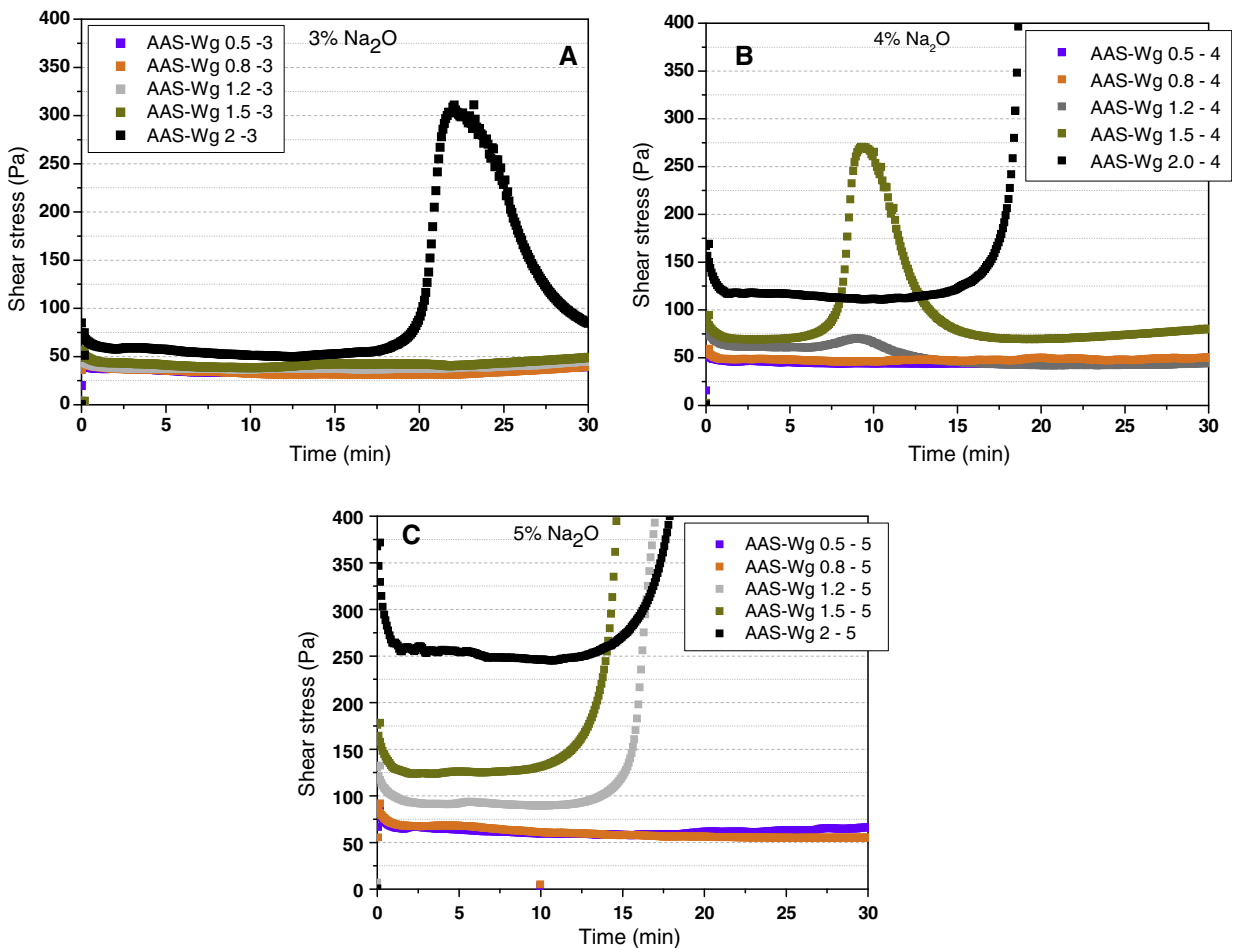


Fig. 4. Shear stress in AAS-Wg at a constant shear of 100 s<sup>-1</sup>, with: (A) 3% Na<sub>2</sub>O; (B) 4% Na<sub>2</sub>O; and (C) 5% Na<sub>2</sub>O.

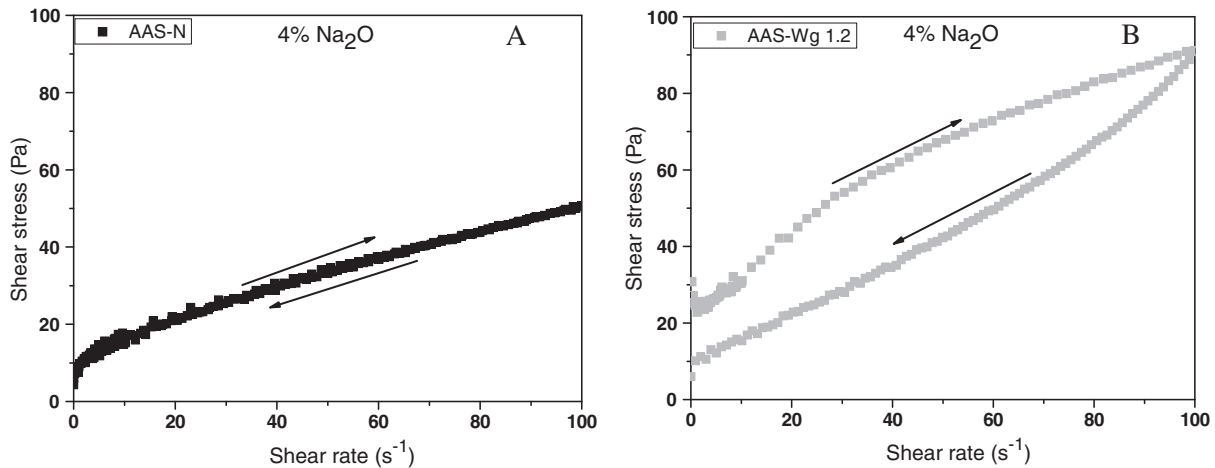


Fig. 5. Paste hysteresis cycles: (A) AAS-N and (B) AAS-Wg 1.2.

on geopolymer pastes and synthetic phases a primary Al-rich phase has been also identified [37].

An analysis of the present findings showed that the nature of the activator affected AAS paste rheology, for behaviour differed depending on whether the activator was NaOH alone or combined with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or waterglass.

### 3.1.2. Effect of activator concentration

Figs. 2 and 3 depict the effect of the activator concentration on the variation in shear stress at a constant shear rate in OPC, AAS-N and AAS-NC pastes.

Shear stress was consistently lower in the AAS-N and AAS-NC pastes than in OPC pastes at all activator concentrations. In the AAS pastes, raising the activator concentration raised the absolute value of the shear stress. In the AAS-N and AAS-NC pastes, the initial shear stress was around 50 Pa at an activator concentration of 3%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Those values rose to 70 and 60 Pa, respectively, when the concentration was 4%  $\text{Na}_2\text{O}$ , and to 100 and 75 Pa, respectively, when the concentration was 5%  $\text{Na}_2\text{O}$ . The reasons for the higher initial shear differ depending on the nature of the activator. In NaOH solutions, it is due to the increase in the concentration of hydroxyl ions  $[\text{OH}^-]$  (see Table 2), which favours slag dissolution and generates larger quantities of stable reaction products [19]. When  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  is the activating solution, in addition to the rise in  $[\text{OH}^-]$ , the  $\text{CO}_3^{2-}$  ions present in the medium tend to form AFm (calcium aluminate monosulfate) and sodium–calcium carbonate compounds, which may induce higher shear stress in these AAS-NC pastes [13,17,38].

Figs. 2 and 3 also show that the shear stress values for these pastes decline slightly (10–30%) over time and by the end of the test return to close to the initial values. This downturn in shear stress is due to the rupture of the flocs initially formed, while its subsequent rise is attributable to the formation of new reaction products.

### 3.1.3. Waterglass activator: effect of concentration and the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio

Fig. 4 shows the variation in shear stress in waterglass-activated slag pastes at different  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratios and activator concentrations.

The initial shear stress rose with activator concentration, and the higher the silica ratio, the greater was this rise. The explanation may lie not only in initial floc formation, but also in the increase in activator density (see Table 2). At low ratio values ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.5$  and 0.8), the pastes behaved in much the same way as described for systems AAS-N and AAS-N/C, regardless of the proportion of  $\text{Na}_2\text{O}$  used. At those ratios, the silicate concentration was not high

enough to contribute to primary C–S–H gel formation. That pattern changed radically at higher ratios.

Primary C–S–H gel formation was observed in this study to take place at different ratio values and reaction times depending on activator concentration. In the Wg-activated AAS pastes with 3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , no gel was observed to form at ratios of lower than 2 (see Fig. 4A). Shear stress rose very steeply at around 20 min and peaked at around 22 min, after which it declined. This signal on the shear stress curve was associated with the formation of the primary C–S–H gel described above in connection with paste AAS-Wg 1.2–4 (see Fig. 2). When the activator concentration used was 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig. 4B), the gel was observed to form at lower  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio values (1.2 and 1.5) and shorter times (peaking at around 8–10 min). Here also, continued shearing destroyed the flocs, with a concomitant rise in paste fluidity. In the paste with a  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio = 2, shear stress rose abruptly from 17 min onward and, under the test conditions applied, failed to decline. That behaviour can be explained by the larger numbers and probably size of flocs in the gel formed (rendering it much less fluid), which the instruments used in this study were unable to disperse. Lastly, when the waterglass concentration was 5%  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig. 4C), at  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 1.2$ , the pastes hardened because the equipment used was unable to induce fluidity in the large amounts of stiff gel formed.

These findings confirmed that the formation of a primary C–S–H gel conditions the rheology of waterglass-activated AAS pastes. Gel formation, in turn, was observed to be closely related to the activator concentration and  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio, such that when the activator

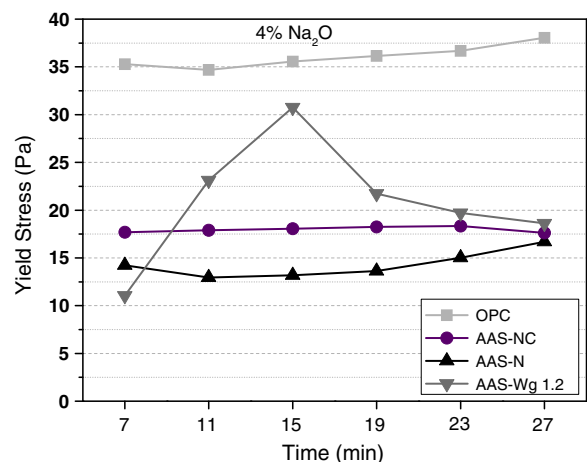


Fig. 6. Yield stress in OPC and AAS pastes. Effect of the nature of the alkaline activator (4%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) in AAS pastes.



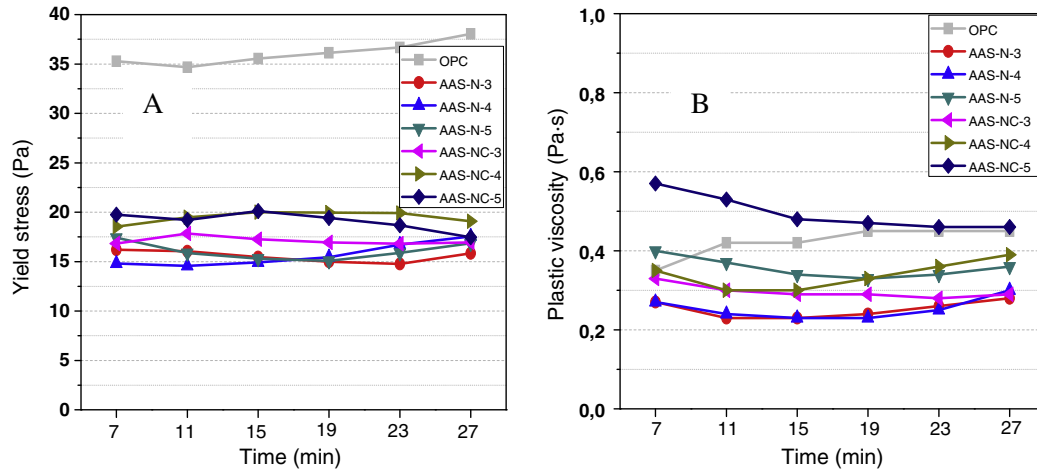


Fig. 7. Yield stress (A) and plastic viscosity (B) in pastes AAS-N and AAS-NC with 3%, 4% and 5% Na<sub>2</sub>O.

concentration was raised, the amount gel formed at lower ratio values.

3.2. Determination of rheological parameters (yield stress and plastic viscosity)

3.2.1. Effect of the nature of the activator

By way of example, Fig. 5 shows the shear stress versus shear rate curves for pastes AAS-N-4 and AAS-Wg 1.2–4. Note that in the AAS-N-4 systems (Fig. A), the down ramp on the curve is a

straight line that fits the Bingham model. The same behaviour was observed in the AAS-NC-4 and OPC pastes. In the AAS-Wg 1.2–4 pastes (Fig. 5B), by contrast, the downward arm did not form a straight line, but rather fit a Herschel–Bulkley model. Palacios et al. [25] also described this differential behaviour in Wg-activated AAS pastes.

In AAS-N and AAS-NC pastes, therefore, the yield stress and plastic viscosity values were determined with Eq. (1), while for pastes AAS-Wg only the yield stress values were calculated, using Eq. (3).

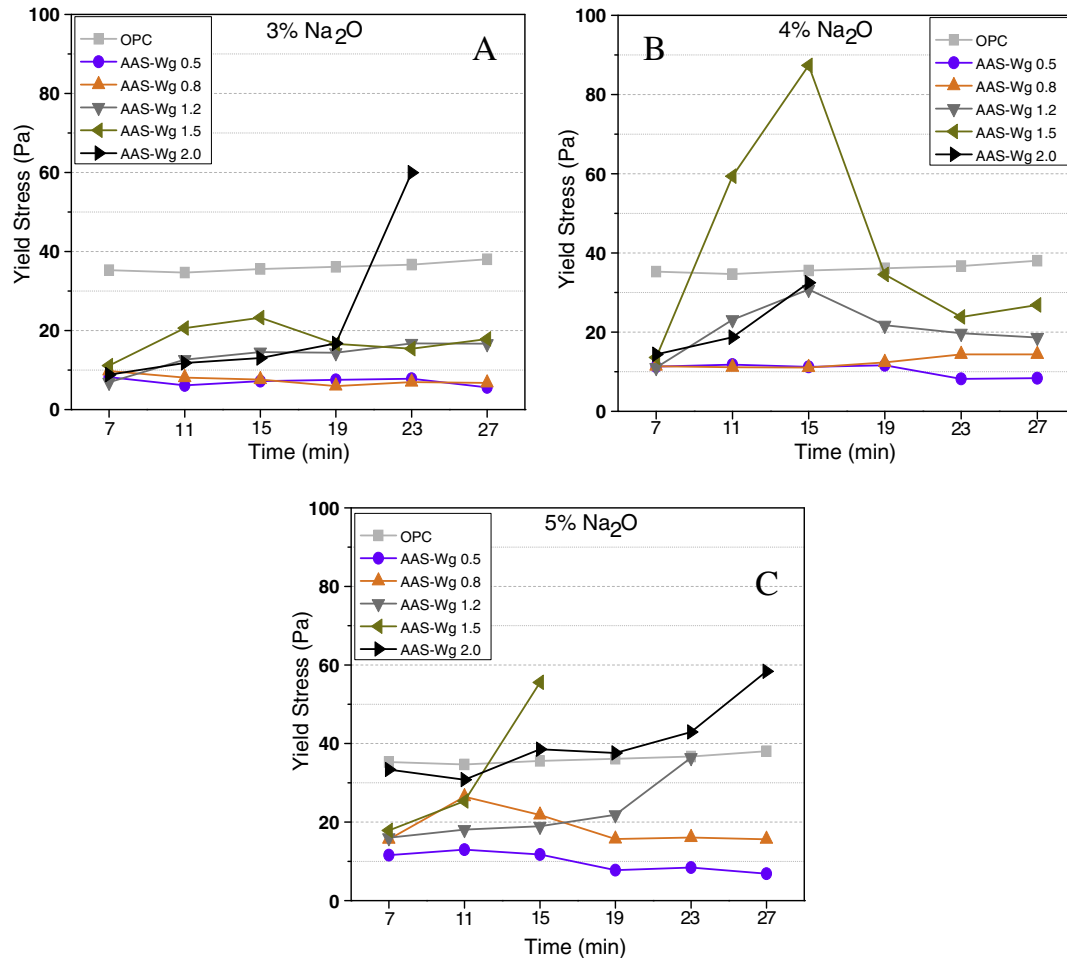


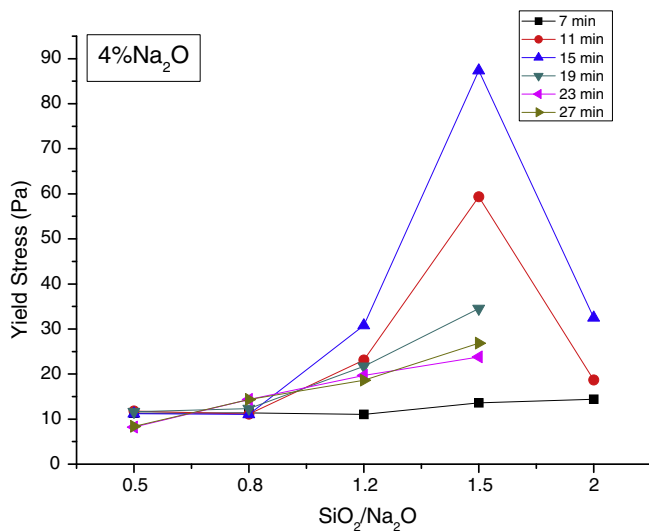
Fig. 8. Effect of activator concentration and SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on yield stress in AAS-Wg pastes.



**Table 3**

Minimum waterglass activator Na<sub>2</sub>O concentration and SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratios required for primary C–S–H gel formation: dynamic and static testing.

| Na <sub>2</sub> O concentration (%) | SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ratio (dynamic test) | SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O ratio (static test) |
|-------------------------------------|--|---|
| 3                                   | 1.5  | 1.2   |
| 4                                   | 1.2–1.5  | 0.8   |
| 5                                   | 0.8  | 0.5   |



**Fig. 9.** Relationship between the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio and paste AAS-Wg-4 yield stress (in the 6 cycles applied).

**Fig. 6** shows the yield stress found for pastes OPC, AAS-N-4, AAS-NC-4 and AAS-Wg 1.2–4 at the end of each of the six cycles.

The OPC pastes showed the highest yield stress values at the end of each cycle, which rose slightly with the number of cycles. That may have been due to the OPC hydration reactions taking place and the formation of increasingly more intense interactions between flocs [1]. The AAS-N and AAS-NC pastes exhibited similar yield stress values, around 52–57% lower (after six cycles) than found in the OPC paste. Paste AAS-Wg 1.2–4 followed a different pattern. Yield stress rose between the first and fourth cycles, peaking at around 15 min (third cycle) and subsequently dropping to values comparable to the findings for the other activated pastes. That pattern mirrored the behaviour observed in the yield stress at constant shear studies described above and concurred with the formation and destruction of primary C–S–H gel generated in waterglass-activated pastes [26].

These findings provided further confirmation that the nature of the alkaline solution is a determinant in AAS paste rheology.

### 3.2.2. Effect of activator concentration

**Fig. 7** shows the variation in yield stress (**Fig. 7A**) and plastic viscosity (**Fig. 7B**) in pastes AAS-N and AAS-NC at different activator concentrations (3–5% Na<sub>2</sub>O by slag mass).

As **Fig. 7A** shows, pastes AAS-N and AAS-NC had yield stress values 42–57% lower than OPC at all the Na<sub>2</sub>O concentrations used. Moreover, with the exception of paste AAS-NC-5, the viscosity values for both series of AAS pastes (**Fig. 7B**) were 16% to 47% lower than in OPC. As a rule, the values of these two rheological parameters in the AAS-NC pastes were slightly higher than in the AAS-N series at all activator concentrations.

Raising the activator concentration (from 3% to 5% Na<sub>2</sub>O) in both pastes induced a slight rise in both plastic viscosity and yield stress values. This, again, was directly related to the rise in the concentration of hydroxyl and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions, which favoured more intense

slag dissolution and consequently the formation of more reaction product [19,38].

### 3.2.3. Waterglass activator: effect of concentration and the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio

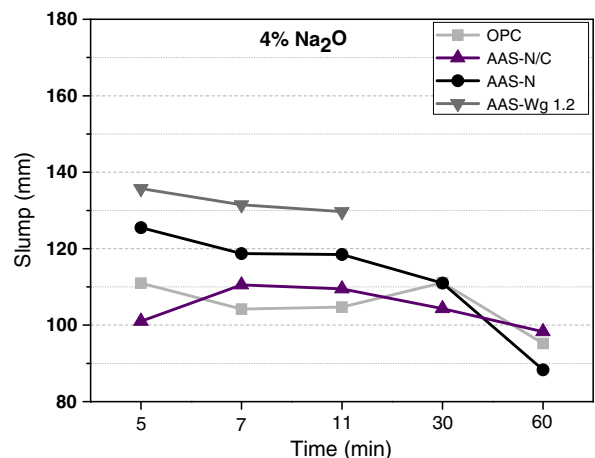
The effect of waterglass concentration and SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on yield stress (at the end of each of the six cycles) in AAS-Wg pastes is illustrated in **Fig. 8**.

At the end of the first (7-min) cycle, with the exception of AAS-Wg 2.0–5, rising activator concentration had no significant effect on yield stress in these AAS-Wg pastes at any ratio value. All the stress values observed were similar and lower than in OPC. Different concentrations and SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratios did, however, induce variations in the yield stress values in the subsequent cycles.

With low activator concentrations (3% and 4% Na<sub>2</sub>O) and low SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratios (0.5 and 0.8), the rheological behaviour in AAS-Wg pastes was similar to the pattern described above for pastes AAS-N and AAS-NC. At higher ratios, however, (>0.8), primary C–S–H gel formed. The rise in paste yield stress between 7 and 19 min (from late in the first to the fourth cycle) was indicative of gel formation, and the recovery of paste fluidity of its subsequent breakdown. The SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio ranges in which primary C–S–H gel was able to form varied depending on the concentration of the alkaline activator. More specifically, the ratios needed for gel to form in such dynamic conditions declined as the activating solution concentration rose (see **Table 3**).

Under the conditions listed in the table, the activating solutions had a sufficiently high [OH<sup>-</sup>] to dissolve the slag (**Table 2**), as well as a monomeric silica ion content that favoured calcium silicate hydrate formation and precipitation [19,39]. When the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio was higher than the values given in **Table 3** for each activator concentration, in the dynamic test the gel exhibited such intense inter-floc interaction that the instruments used in these trials were unable to break it down. Fluidity was consequently not recovered and the paste hardened.

**Fig. 9** plots the relationship between the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio and paste AAS-Wg-4 yield stress during the six cycles applied. At early ages (7 min, first cycle), no changes on yield stress were observed at any SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio. At higher reaction times an increase on yield stress is observed which a maximum at SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio between 1.2–1.5. That shows at the activator concentration used, primary gel was again observed to form at SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratios of over 1.2 and to peak at 1.5. A gel formation was retarded at higher ratios due to the greater surface tension in the activating solution, which hindered slag dissolution and consequently the activation process.



**Fig. 10.** Minislump values for OPC and AAS pastes: effect of the nature of the activator.

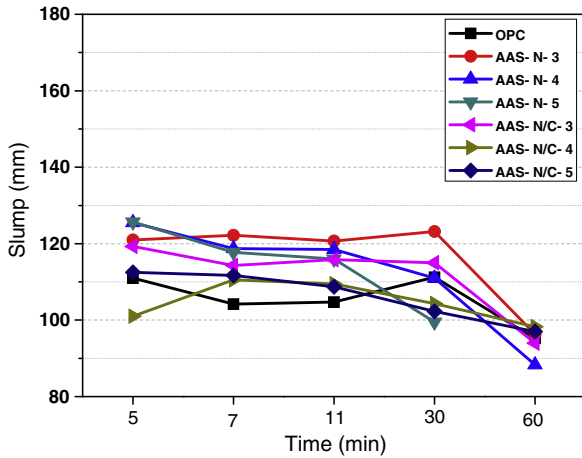


Fig. 11. AAS-N and AAS-NC paste fluidity with 3%, 4% and 5% Na<sub>2</sub>O.

These results support the existence of a direct relationship between concentration and SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio in wasterglass slag activation.

3.3. Paste fluidity (minislump test)

3.3.1. Effect of activator nature and concentration

The minislump findings for the OPC, AAS-N-4, AAS-NC-4 and AAS-Wg 1.2–4 pastes are plotted in Fig. 10.

The figure shows that as a rule the AAS systems were from 5% to 25% more fluid than the OPC pastes, regardless of the alkaline

activator used. These findings are consistent with the lower yield stress observed in the AAS than in the OPC pastes.

Moreover, paste AAS-N/C exhibited lower fluidity values than AAS-N, which is likewise consistent with the stress values obtained in the preceding tests. After 11 min, the AAS pastes grew gradually less fluid, and after 30 min paste AAS-Wg 1.2–4 was too hard to be tested. The loss of fluidity in paste AAS-Wg 1.2–4 was due, as noted earlier, to the formation of primary C–S–H gel. Contrary to the dynamic test procedure (see Figs. 2 and 6), since in the minislump test the pastes remained undisturbed in between trials (static mode), the primary gel flocs were not dispersed and the pastes set and hardened.

The effect of the activating concentration on pastes AAS-N and AAS-NC is shown in Fig. 11. In the latter, the Na<sub>2</sub>O concentration appeared to have no significant effect on the length of time that the pastes remained fluid. In AAS-N, however, the rise in the activator concentration appeared to have a greater effect on fluidity, with shorter setting times.

3.3.2. Waterglass activator: effect of concentration and the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio

The minislump findings for the AAS-Wg pastes at different activator concentrations are shown in Fig. 12. Initial paste fluidity varied only slightly with activator concentration. Over time, however, raising the concentration had a more significant effect on the variation in fluidity: higher activator concentrations induced speedier loss of fluidity. That finding is related to the formation of more reaction product at shorter test times.

The results in Fig. 12 afford further confirmation of the relationship between the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio and the activator concentration

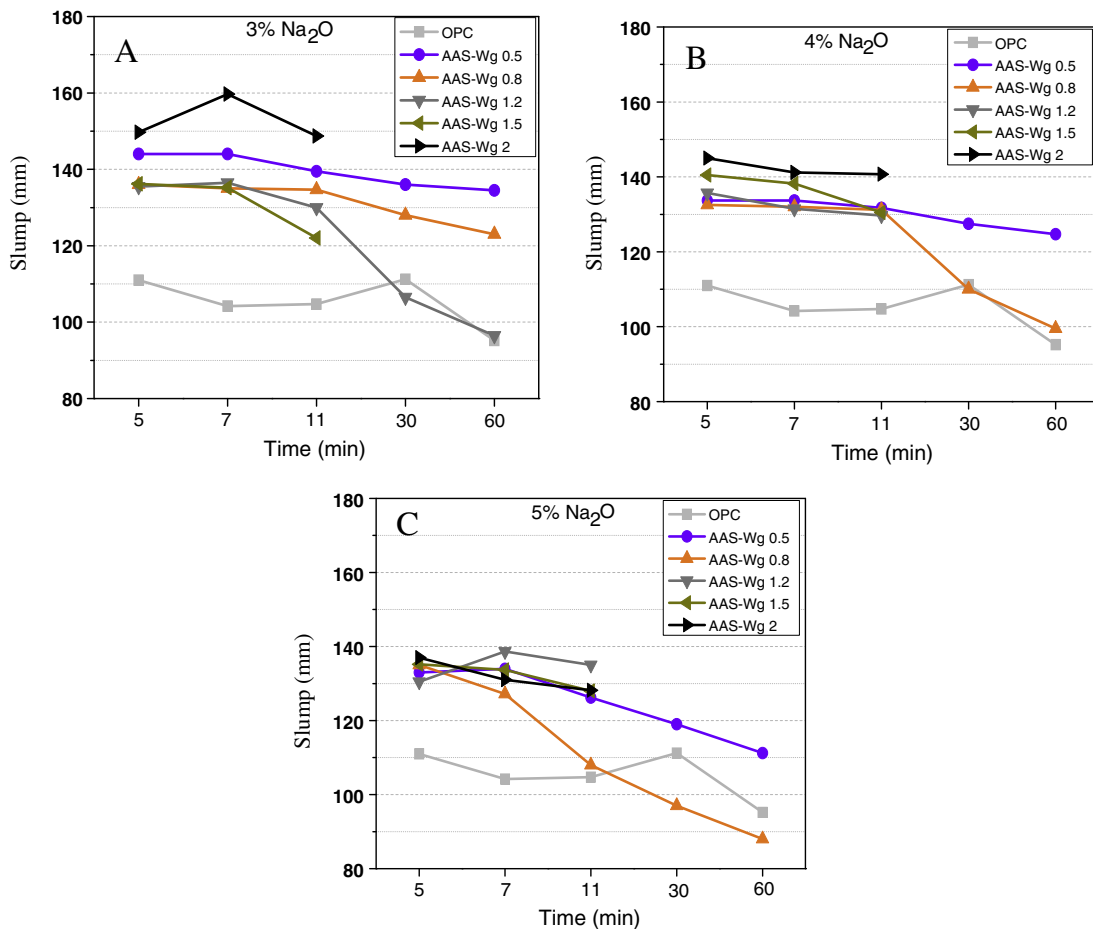


Fig. 12. Effect of activator concentration and SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on AAS-Wg paste fluidity.

in terms of paste fluidity. Raising the ratio at any given activator concentration shortened the duration of paste fluidity, due, logically, to the formation of primary C–S–H gels. The higher the activator concentration, the lower was the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio needed for gel formation.

In this static test the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratios at which the gel formed were lower than found in the dynamic tests (see Table 3). Such findings confirm the impact of mixing time on rheology and subsequent pouring procedures in waterglass-activated AAS systems.

#### 4. Conclusions

The key conclusions to be drawn from the present study are listed below.

- (a) The nature of the activator affected AAS paste rheology, for behaviour differed depending on whether the activator was NaOH alone or combined with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or waterglass.
- (b) A rise in alkaline activator concentration from 3% to 5%  $\text{Na}_2\text{O}$  raised the shear stress in AAS systems, regardless of the alkaline activator used.
- (c) Also irrespective of the activator concentration, the AAS-N and AAS-N/C pastes exhibited consistently lower stress values than OPC pastes used in this research.
- (d) The rheological behaviour in AAS-N and AAS-NC pastes, as in OPC pastes, fit a Bingham model. The shear stress values were slightly higher when the activator used was  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , due very likely to the presence of  $\text{CO}_3^{2-}$  ions and concomitant formation of AFm and calcium sodium carbonate-type compounds, which intensify the interactions between flocs and consequently shear stress.
- (e) AAS-Wg paste rheology proved to be related to the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio and  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration. These pastes fit the Herschel–Bulkley model.
- (f) A primary C–S–H gel formed due to the interaction between the silicate ions in the waterglass used as the activator and the  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the slag, and the gel may have been broken down when the pastes were subjected to shearing at a constant rate.
- (g) These findings might have a major influence on technology of AAS concretes and can affect also to the standardization of these alternative materials. Increasing mixing times is possible to avoid the fast setting times and and to improve the workability in AAS concrete preparation.
- (h) A relationship was identified between the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio and  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration in primary C–S–H gel formation: the higher the  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration, the lower was the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio required in this gel formation.
- (i) Fluidity in these AAS pastes as determined with minislump tests was consistently greater than in OPC pastes. The decline in AAS-N and AAS-NC fluidity during the test was similar to the values observed for OPC. Fluidity in AAS-Wg pastes determined by minislump tests has demonstrated that is related to  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio and the  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration of the activator. Due to the static nature of this trial, the primary C–S–H gel formation implies the hardening of the pastes.

#### Acknowledgements

This study was funded under Project BIA2010-15516. The authors wish to thank P. Rivilla, for her assistance with the tests.

#### References

- [1] Tattersall GH, Banfill PFG. The reology of fresh concrete. Pitman, Advanced Publishing Program; 1983.
- [2] Aguirre AM, Mejia de Gutiérrez R. Durability of reinforced concrete exposed to aggressive conditions. *Mater Constr* 2013;63(309):7–38.
- [3] Miranda J, Flores-Alés V, Barrios J. Aportaciones al estudio reológico de pastas y morteros de cemento Portland. *Mater Constr* 2000;50(257):47–55.
- [4] Ferraris CF, Obla KH, Hill R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cem Concr Res* 2001;31:245–55.
- [5] Banfill PFG. The rheology of fresh cement and concrete. A review. *Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement Durban, South Africa* 2003:50–62.
- [6] Golaszewski J. Rheology of fresh mortars and rheology of concrete mixtures. *Cem Wapno Beton* 2006;1:17–28.
- [7] Burgos-Montes O, Palacios M, Rivilla P, Puertas F. Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. *Constr Build Mater* 2012;31:300–9.
- [8] Alonso MM, Palacios M, Puertas F, De la Torre AG, Aranda MAG. Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology. *Mater Constr* 2007;57(286):65–81. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2007.v57.i286.48>.
- [9] Alonso MM, Palacios M, Puertas F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cem Concr Comp* 2013;35:151–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.020>.
- [10] Krivenko PV. Alkaline cements. *Procc first international conference alkaline cements and concretes, Kiev* 1994:11–122.
- [11] Shi Caijun, Fernández-Jiménez A, Palomo A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem Concr Res* 2011;41(7):750–63.
- [12] Atiş Cengiz Duran, Bilim Cahit, Çelik Özlem, Karahan Okan. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Constr Build Mater* 2009;23(1):548–55.
- [13] Fernández-Jiménez A, Palomo JG, Puertas F. Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behavior. *Cem Concr Res* 1999;29(8):1313–21.
- [14] Palacios M, Puertas F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cem Concr Res* 2007;37(5):691–702.
- [15] Puertas F, Palacios M, Vázquez T. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *J Mater Sci* 2006;41:3071–82.
- [16] Puertas F. Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. *Mater Constr* 1995;45(239):53–64.
- [17] Wang SD, Scrivner KL, Pratt PL. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem Concr Res* 1994;24(6):1033–43.
- [18] Fernández-Jiménez A, Puertas F. Influence of the activator concentration on the kinetic of the alkaline activation process of a blast furnace slag. *Mater Constr* 1997;47(246):31–42.
- [19] Fernández-Jiménez A, Puertas F. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Adv Cem Res* 2003;15(3):129–36.
- [20] Fernández-Jiménez A, Puertas F, Sobrados I, Sanz J. Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator. *J Am Ceram Soc* 2003;86(8):1389–94.
- [21] Puertas F, Fernández-Jiménez A, Blanco-Varela MT. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cem Concr Res* 2004;34(1):139–48.
- [22] Fernández-Jiménez A, Puertas F. Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature. *Adv Cem Res* 2001;13(3):115–21.
- [23] Stryczek S, y Gonet A. Predicting rheological parameters of slag-alkaline slurries. *Arch Min Sco* 1998;43(1):97–104.
- [24] Palacios M, Puertas F, Banfill PFG. Effect of organic admixtures on the activation process, rheological and mechanical properties and durability of alkali-activated slag pastes and mortars. In: Malhotra VM, (editor), *Eight CANMET/ACI International Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete* 2006; p. 345–56 [ISBN 0-87031-216-2].
- [25] Palacios M, Banfill PFG, Puertas F. Rheology and setting behavior of alkali-activated slag pastes and mortars: effect if organic admixture. *ACI Mater J* 2008;105(2):140–8.
- [26] Palacios M, Puertas F. Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars. *ACI Mater J* 2011;108(1):73–8.
- [27] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YG. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concretes. *Cem Concr Res* 2000;30(9):1367–74.
- [28] Bilim C, Karahan O, Duran Atis C, Serhan-Ilkentapar. Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions. *Mater Des* 2013;44:540–7.
- [29] Palacios M, Puertas F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cem Concr Res* 2005;35:1358–67.
- [30] Puertas F, Palomo A, Fernández-Jiménez A, Izquierdo JD, Granizo ML. Effect of superplasticisers on the behaviour and properties of alkaline cements. *Adv Cem Res* 2003;15(1):23–8.
- [31] Palacios M, Houst YF, Bowen P, Puertas F. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes. *Cem Concr Res* 2009;39(8):670–7.
- [32] Palacios M, Puertas F. Stability of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in high basic media. *Mater Constr* 2004;54(276):65–86.

- [33] Palacios M, Bowen P, Kappl M, Butt HJ, Stuer C, Pecharromán C, et al. Repulsion forces of superplasticizers on ground granulated blast furnace slag in alkaline media, from AFM measurements to rheological properties. *Mater Constr* 2012;62(308):489–513.
- [34] Palacios M. Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos morteros de escoria activada alcalinamente. Doctoral Thesis. UAM. 2006
- [35] Kantro DL. Influence of water-reducing admixtures on the properties of cement paste—a miniature slump test. *Cem Concr Aggr* 1981;2(2):95–102.
- [36] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Alkali activation of Australian slag cements. *Cem Concr Res* 1999;20(1):113–20.
- [37] Favier A, Habert G, D'Espinoze De Lacaillerie JB, Roussel N. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. *Cem Concr Res* 2013;48:9–16.
- [38] Matschei T, Lothenbach B, Glasser FP. The AFm phase in Portland cement. *Cem Concr Res* 2006;37:118–30.
- [39] Shi C, Day RL. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cem Concr Res* 1995;25(6):1333–46.

# Decalcification of alkali-activated slag pastes. Effect of the chemical composition of the slag

C. Varga · M. M. Alonso · R. Mejía de Gutierrez ·  
J. Mejía · F. Puertas

Received: 7 April 2014 / Accepted: 11 September 2014  
© RILEM 2014

**Abstract** Portland cement decalcification and its effects on paste microstructure and mechanical strength have been widely studied. Decalcification in alkali activated slag (AAS) pastes is still not fully understood, however. The present study therefore explored the process in AAS cement pastes, accelerated by submerging specimens in concentrated ammonium nitrate solutions ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) for 3–21 days to induce leaching. Two AAS pastes were prepared with slag of different origins (Spanish and Colombian) and chemical compositions. OPC pastes were used as a reference. The findings showed that decalcification has a more adverse impact on OPC than AAS pastes strength. BSEM/EDX and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR data nonetheless confirmed that Ca leaches out of C–A–S–H gels (formed in AAS pastes) to an extent that depends on the nature of the prime material. OPC pastes were shown to generate more silica gel with a very low Ca content ( $\text{Q}^3$  and  $\text{Q}^4$  units). Moreover, the higher the percentage of such units, the lower was mechanical strength. Decalcification in slag with lower MgO and higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents leads to the

formation of smaller amounts of silica gel. The resulting gel was more compact and stable due to more intense chain cross-linking a possible tri-dimensional structure.

**Keywords** Decalcification · Leaching · Alkali-activated slag (AAS) cements · Mechanical strength · C–A–S–H gel

## 1 Introduction

Portland cement decalcification has been studied and described by a number of authors [16, 17, 31]. The hydrated compounds in OPC pastes (portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), C–S–H gel and ettringite) are dissolved or decompose in acid media, leaching (primarily  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$ ) ions into the aqueous phase and often from there to the outer medium. This interaction between cement hydrated phases and the acid medium induces the formation of soluble calcium salts and aluminium hydroxides from dissolved portlandite and decomposed ettringite, respectively, and calcium silicate hydrates with low Ca/Si ratios if the phase attacked is C–S–H gel. These processes are associated with increases in porosity and declines in strength.

Alkali-activated materials (AAMs) are known to be much more stable in acid media than Portland cement systems [5, 27, 28, 35]. The higher performance of alkali-activated slag (AAS) in this respect is due to the

---

C. Varga · M. M. Alonso · F. Puertas (✉)  
Eduardo Torroja Institute for Construction Science  
(IETcc-CSIC), Madrid, Spain  
e-mail: puertasf@ietcc.csic.es

R. Mejía de Gutierrez · J. Mejía  
School of Materials Engineering, Composite Materials  
Group (CENM), Universidad del Valle, Santiago de Cali,  
Colombia

composition and structure of its main reaction products, and ultimately to the microstructure of its pastes and concretes. The absence of portlandite in AAS pastes, along with their low porosity and the structure and composition of C–A–S–H gels, characterised by low Ca/Si ratios and longer and more intensely cross-linked silicate chains, explain the greater stability of these systems in acid media.

Very few studies have been published on the behaviour of these AAMs systems when exposed to aggressive agents that may induce paste decalcification or leaching. Two recent papers [2, 21] described the variations in alkali-activated slag and fly ash pastes and mortars submerged in a 6-M solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Both studies were conducted for curing times of over 28–30 days. The decline in mechanical strength provided proof of C–A–S–H gel decalcification in AAS systems, along with alkaline metal and aluminium leaching. The authors reported that these materials were more decalcification-resistant than the respective OPCs under the same conditions. In geopolymer systems, 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  attack also lowered mechanical strength and induced alkaline and alkaline-earth metal leaching as well as alterations in the structure of the N–A–S–H gel. These findings would explain the difference in mechanical strength [2].

The nature of the reaction products formed in AAS systems is highly dependent upon the chemical composition of the vitreous slag. Ben Haha et al. [3] and Bernal et al. [7] showed that the waterglass activation of vitreous slag with higher MgO contents favours both the formation of larger amounts of secondary reaction products such as hydrotalcite and a decline in the  $\text{Al}_T$  content in the C–A–S–H gel. These secondary products play a very important role in accelerated AAS carbonation, capturing  $\text{CO}_2$  and preventing its penetration in the material. Conversely, a lower MgO content induces lower heat of hydration, lower mechanical strength values and lower slag reactivity.

An understanding is needed of the short-term interaction between 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and these alkaline

system pastes and mortars, as well as of the characteristics of early age leaching and decalcification. The effect of the vitreous slag MgO content on decalcification is another factor that needs to be explored. The present study consequently analyses the early age behaviour of AAS pastes prepared from Spanish and Colombian slag with different chemical compositions, when exposed to a 6-M solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . A comparative study of OPC pastes has been carried out.

## 2 Experimental

### 2.1 Materials

The reference used was a commercial Portland cement (CEM I 52.5R) used in previous studies [31, 32]. The experimental materials comprised two types of vitreous blast furnace slag, one Spanish (BFS-S) and the other Colombian (BFS-C). The chemical composition of all the materials, determined as specified in European standard EN 196-2 (1996) and by means of XRF, is given in Table 1. The vitreous phase was determined by X-ray diffraction (XRD) according to British Standards Institution (BSI BS \* 92 6699) and by light microscopy of transmitted polarized light according to Hooton and Emery [19] and was accounted for 99 % of the Spanish slag and for 89 % of the Colombian material. The Spanish slag had higher MgO and lower  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents than the Colombian slag. The basicity indices were 1.14 for the Spanish and 0.96 for the Colombian slag: i.e., the latter was acidic.

A waterglass solution ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ) with a  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio of 1.2 and 5 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$  (by slag mass) was used as the activator for both types of slag.

In this study, a 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution was used as the acidic leaching agent as described by Heukamp et al. [18].

**Table 1** Chemical composition of the materials used

|       | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | CaO  | MgO | $\text{SO}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2$ | SrO | $\text{P}_2\text{O}_5$ | MnO  | L.O.I. |
|-------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|-----|---------------|-----------------------|----------------------|----------------|-----|------------------------|------|--------|
| OPC   | 18.0           | 4.2                     | 2.2                     | 64.0 | 3.2 | 4.5           | 0.5                   | 1.0                  | 0.2            | 0.1 | 0.1                    | <0.1 | 1.8    |
| BFS-S | 32.5           | 12.0                    | 0.3                     | 43.2 | 7.6 | 1.8           | 0.2                   | 0.3                  | 0.6            | 0.2 | –                      | 0.4  | 1.0    |
| BFS-C | 34.0           | 16.5                    | 1.0                     | 41.4 | 1.7 | 1.2           | 0.6                   | 0.3                  | 0.3            | –   | 0.1                    | 0.2  | 2.2    |



## 2.2 Paste preparation and tests conducted

AAS and OPC pastes were prepared. Prismatic specimens measuring  $1 \times 1 \times 6$  cm were made with a liquid/solid ratio of 0.40 for the OPC and 0.44 for the AAS pastes. For the first 24 h, all the specimens were cured in moulds in air-tight containers holding distilled and decarbonated water (to ensure the humidity level and prevent carbonation as far as possible) at a temperature of  $22 \pm 2$  °C and a relative humidity of approximately 99 %. The specimens were subsequently removed from the moulds, wrapped in aluminium foil and returned to the container under the same conditions for another 27 days. All these operations were conducted in an “atmosbag”, in a nitrogen (inert) atmosphere.

Leaching method consisted of submerging the 28-day cured specimens ( $t_0$ ) in a 6-M solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (pH 5.2) [18]. pH values were monitored during the experiment to ensure proper experimental conditions. To ensure a uniform attack, the specimens were suspended in the solution. The weight of the aggressive solution was 10 times the weight of the specimens. The test times were 3, 9 and 21 days (hereinafter  $t_3$ ,  $t_9$  and  $t_{21}$ ).

The  $t_0$  as well as the  $t_3$ ,  $t_9$  and  $t_{21}$  specimens were compressive-strength tested on an IBERTEX Autotest 200/10 test frame.

The composition of leached liquids was determined by means of ICP-OES inductively-coupled plasma optical emission spectrometer (Varian 725 model). Measuring conditions were: RF Power 1.40 kW, argon carrier flow rate 0.75 L/min; Ca lines: 317.933 and 422.673 nm, Mg lines: 279.553 and 280.270 nm and Al line: 396.152 nm. 20 mL aliquots of solutions were extracted from each sample and the elemental composition of the ions dissolved were analysed. Data are the average of two values.

Degree of reaction of AAS pastes was found as described by Fernández-Jiménez and Puertas [10] and García-Díaz et al. [14], i.e., by treating the sample with a MeOH-salicylic acid solution for 3.30 h in which the silicate phases are selectively dissolved and aluminates remain as a solid residue.

The mineralogical and microstructural compositions of the different pastes were analysed. Specimens were studied at each test time (on samples submerged in acetone/ethanol to detain the hydration reaction) using FTIR on a NICOLET 6700 spectrometer.  $^{29}\text{Si}$

and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra were also recorded, using a Bruker MSL 400 analyser under the following conditions: for  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$ , respectively: resonance frequency (Hz), 79.49 and 104.2; number of acquisitions, 800 and 200; signal relaxation time (s), 5; sample spinning rate, (kHz), 4 and 12; internal standard, trimethylsilane and aluminium trichloride. After the spectra were recorded, the curves were deconvoluted with “dmfit” software, which fits the theoretical to the experimental curves [23]. For characterisation by backscattered electron imaging (BSEM), the samples were impregnated with epoxy resin, cut, polished and carbon-coated. Analyses were conducted on a JEOL JSM 5400 scanning electron microscope fitted with a solid-state backscattered detector and a LINK-ISIS energy-dispersive X-ray (EDX) microanalyser.

## 3 Results

### 3.1 Compressive-strength

Figure 1 shows the variations in compressive strength in the three systems analysed. Table 2 gives the loss of compressive strength at the three test ages as a percentage of the untreated specimen strength.

According to Fig. 1, prior to treatment with the 6-M solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $t_0$ ), the AAS pastes (made with both Spanish (AAS-S) and Colombian (AAS-C) slag) had higher 28-day ( $t_0$ ) mechanical strength (upward of 80 MPa) than the OPC pastes. The highest strength was observed in the AAS-S pastes with higher MgO content

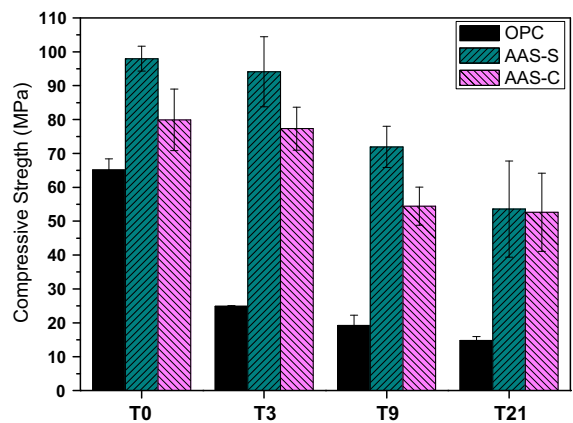


Fig. 1 Compressive strength of the three materials studied

**Table 2** Loss of compressive strength (%)

|       | Loss of compressive strength (%) compared to $t_0$ |        |         |
|-------|--|--------|---------|
|       | 3 days   | 9 days | 21 days |
| OPC   | 62   | 70     | 77      |
| AAS-S | 4  | 27     | 45      |
| AAS-C | 3  | 32     | 34      |

and higher basicity than AAS-C. These findings concurred with the results reported by Wang et al. [38], who observed that when waterglass was the activator, irrespective of the silica modulus used, basic slag exhibited higher compressive strength than the acid material. Fernández-Jiménez et al. [9] also showed that slag reached the highest mechanical strength when waterglass was the alkaline activator, while more recent studies Ben Haha et al. [3] concluded that slag with a higher MgO content developed higher mechanical strength. This effect was more intense when the slag was activated with waterglass solutions.

It is also observed that the 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution was much more aggressive in the OPC than in AAS pastes. After 3 days, the OPC pastes had lost 62 % of their compressive strength, compared to only 3–4 % in the AAS materials. While in the OPC pastes deterioration occurred primarily and intensely from the first moments, in the AAS made with both types of slag strength was lost more gradually and declined by less than 50 % after 21 days of interaction. This behavior resembled findings reported by Komljenovic et al. [21], who observed 59 % strength losses in CEM II mortars and only 6 % in AAS mortars after 30 days of interaction with the same 6 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution.

The effect of the nature of the slag on its resistance to the aggressive solution was not overly significant. Although strength losses were similar in the early ages of the trial ( $t_3$ ), as the interaction proceeded, AAS-S paste exhibited greater strength loss. After 21 days, the strength values for the two slag samples were practically identical although total loss of compressive strength of AAS-S was higher (45 %) than that found for AAS-C (34 %).

### 3.2 Composition of leached liquids and reaction degree of AAS pastes

In Table 3 the cations leached in wt% at different test times is showed. The percentages of cations leached

**Table 3** Cations leached at each test time (wt%)

|       | Time (days) | Ca   | Al   | Mg   |
|-------|-------------|------|------|------|
| OPC   | 9           | 70.0 | n.d  | n.d  |
|       | 21          | 82.0 | n.d  | n.d  |
| AAS-S | 3           | 9.9  | <0.1 | 0.6  |
|       | 9           | 15.1 | <0.1 | 0.7  |
|       | 21          | 17.0 | <0.1 | 0.5  |
|       | AAS-C       | 3    | 12.0 | <0.1 |
|       | 9           | 17.4 | <0.1 | 1.1  |
|       | 21          | 21.5 | <0.1 | 1.7  |

*n.d.* not determined

**Table 4** Degree of reaction in pastes cured for 28 days

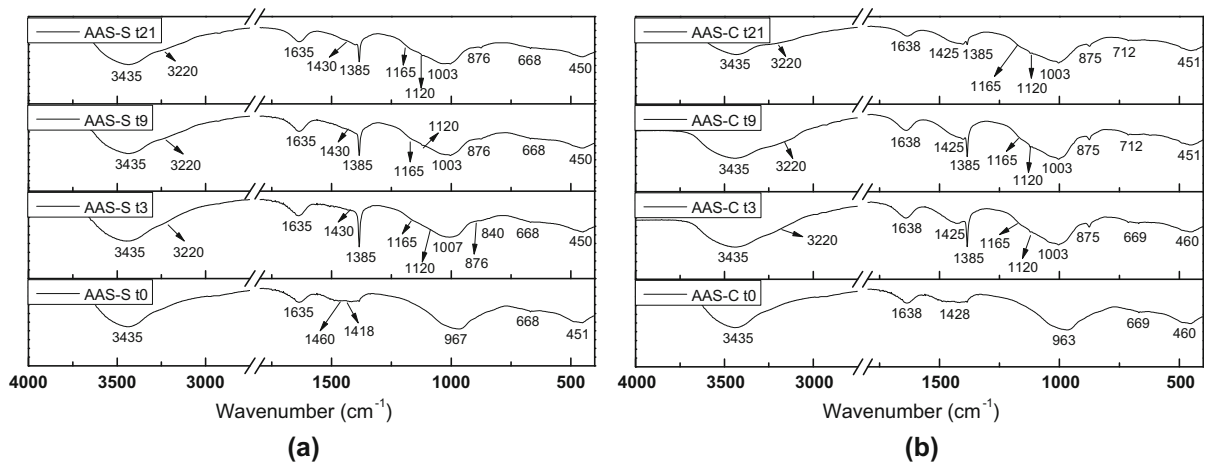
|                    | AAS-S (%)        | AAS-C (%)        |
|--------------------|------------------|------------------|
| Degree of reaction | $64.30 \pm 0.08$ | $56.70 \pm 0.15$ |

were calculated from the chemical composition of the materials and their degree of reaction in the initial  $t_0$  specimens. The degrees of reaction for the cured pastes are listed in Table 4. Table 3 presents also the percentage of calcium leached in OPC pastes (data from previous studies by [31]). Anhydrous slag is not soluble at a pH of 5.2 (the pH of the 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution) [28, 39]. Therefore, cations (Ca, Al and Mg) identified by ICP analysis of the conservation liquids of AAS pastes were consequently assumed to have been present exclusively in the hydrated phases of the pastes.

The higher degree of reaction in AAS-S was consistent with the greater basicity and consequently greater reactivity of the Spanish than the Colombian slag (see Table 1). It also concurs with Ben Haha et al. [3] observations to the effect that after 7 and 28 days of activation, slag with a higher MgO content had a higher degree of reaction.

The findings showed that after the interaction with the 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution, much greater amounts of calcium leached out of OPC than AAS pastes. Moreover, generally speaking, AAS-C was observed to leach more Ca and Mg cations than AAS-S at the three ages studied, with maximum losses of almost 22 % Ca and 2 % Mg. The percentage of aluminium leached was consistently lower than 0.1 % in both materials.





**Fig. 2** FTIR spectra for **a** AAS-S and **b** AAS-C: test samples  $t_0$ ,  $t_3$ ,  $t_9$  and  $t_{21}$  (after 0, 3, 9 and 21 days of interaction with the aggressive agent)

### 3.3 FTIR results

Figure 2 shows the FTIR spectra for the AAS pastes before and after interaction with 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Bands at  $3,435 \text{ cm}^{-1}$  and around  $1,635 \text{ cm}^{-1}$  associated with ( $\nu_3 \text{ H-O-H}$ ) asymmetric stretching and ( $\nu_4 \text{ H-O-H}$ ) bending vibrations in  $\text{H}_2\text{O}$  molecules were observed in all the AAS IR spectra. Traces of carbonates were also found, identified with the wide band at around  $1,425 \text{ cm}^{-1}$ , attributed to the ( $\nu_3 \text{ O-C-O}$ ) asymmetric stretching vibrations in  $\text{CO}_3^{2-}$  molecules, and with the narrow bands centred over  $875$  and  $712 \text{ cm}^{-1}$ , respectively associated with  $\nu_2$  symmetric stretching and  $\nu_4$  bending vibrations. The absence of any rise with reaction time in the intensity of the bands characteristic of the carbonates present in the anhydrous samples time was taken as proof that the experimental protocol used for these trials (sample preparation, curing and attack with the aggressive solution in atmobag) effectively conserved an inert  $\text{N}_2$  atmosphere throughout the test.

The band centred at around  $963\text{--}967 \text{ cm}^{-1}$  on the IR spectra for the  $t_0$  samples is characteristic of the  $\nu_3$  (Si-O) vibrations generated by silicate monomers or chains in the anhydrous slag and especially in C-A-S-H gel, the main reaction product of AAS pastes [11, 29, 30]. That band was observed to shift to higher wave numbers ( $1,003 \text{ cm}^{-1}$ ), verifying the decalcification of the AAS-S and AAS-C pastes after 3 days of interaction with the aggressive solution. That shift was associated with the formation of more polymerised gels with a lower Ca content [31, 32].

In the AAS materials interaction with the 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution induced a very intense band centred over  $1,385 \text{ cm}^{-1}$ , characteristic of ( $\nu_3 \text{ NO}_3^-$ ) asymmetric stretching vibrations generated by the nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) groups in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Three shoulders also appeared at around  $3,220$ ,  $1,165$  and  $1,120 \text{ cm}^{-1}$ , respectively attributed to the ( $\nu_3 \text{ N-H}$ ) asymmetric, ( $\nu_3 \text{ S-O}$ ) asymmetric and ( $\nu_2 \text{ S-O}$ ) symmetric stretching vibrations [13, 25] generated by the  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  formed during the attack [31].

### 3.4 $^{27}\text{Al}$ and $^{29}\text{Si}$ MAS NMR results

Figures 3 and 4 show the spectra and their deconvolutions for  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR studies conducted. Table 5 also gives the deconvolution data for  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and data for the respective OPC spectra extracted from a prior study [32] for comparison.

Three distinct regions were observed on the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra (the decomposition of the spectra showed in Fig. 3 has been made using part of Gaussian shape):  $80\text{--}50 \text{ ppm}$ , containing the bands attributed to Al(IV);  $50\text{--}20 \text{ ppm}$ , with the bands generated by Al(V), centred around  $35\text{--}39 \text{ ppm}$ ; and  $20$  to  $-10 \text{ ppm}$ , where the bands assigned to octahedrally coordinated aluminium (Al(VI)) were located. The spectra for the  $t_0$  pastes prepared with Spanish and Colombian slag, i.e., the pastes not treated with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , exhibited clear differences. The two bands

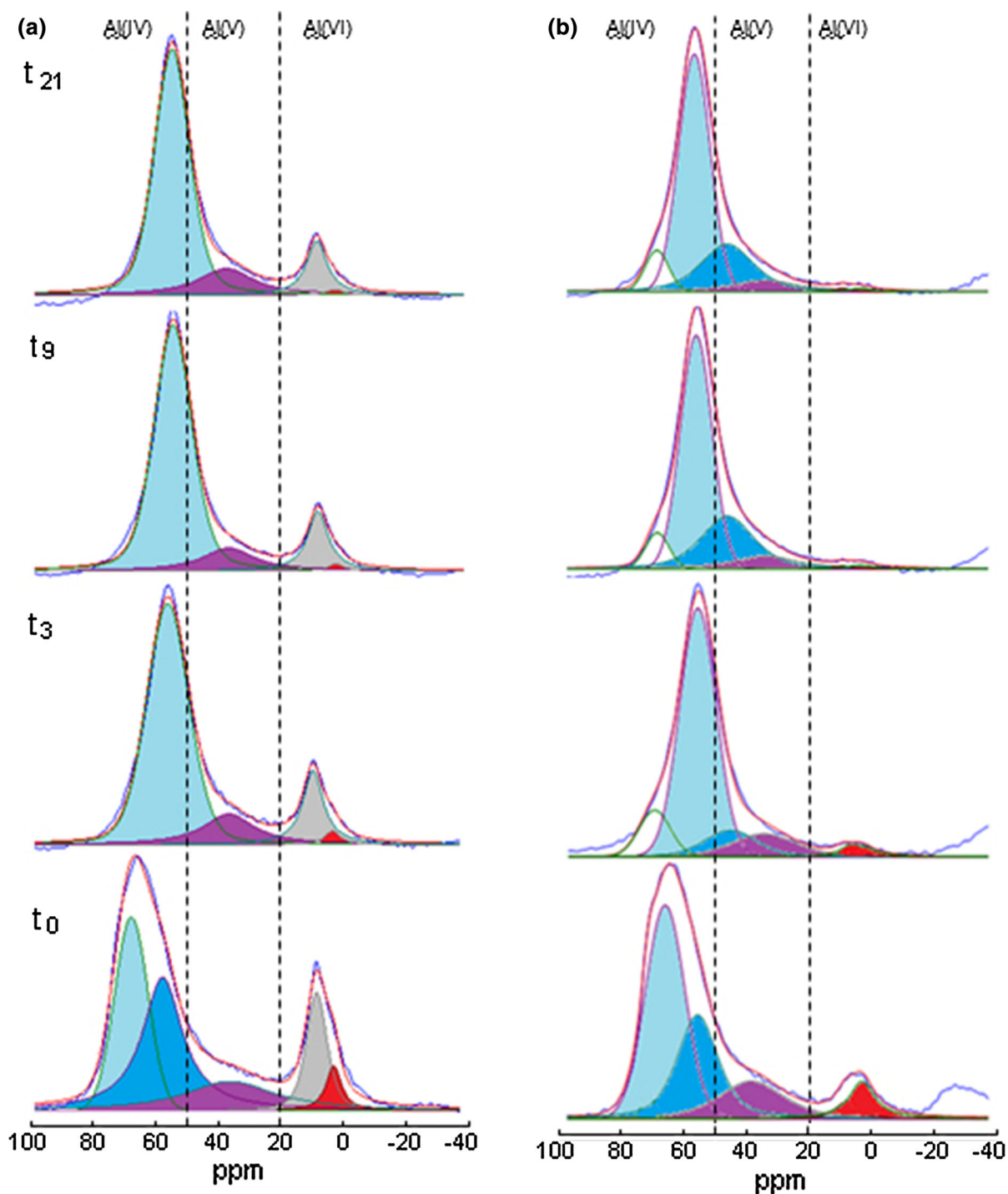


Fig. 3  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra for **a** AAS-S and **b** AAS-C

centred over 9 ppm (grey signal) and 3.2 ppm (red signal) observed on the  $t_0$  AAS-S spectrum were respectively attributed to the presence of the Al(VI) in

hydrotoalcite and a “third aluminate hydrate” [6, 7]. The AAS-C spectra contained no signal at 9 ppm, denoting the absence of hydrotoalcite in this paste.

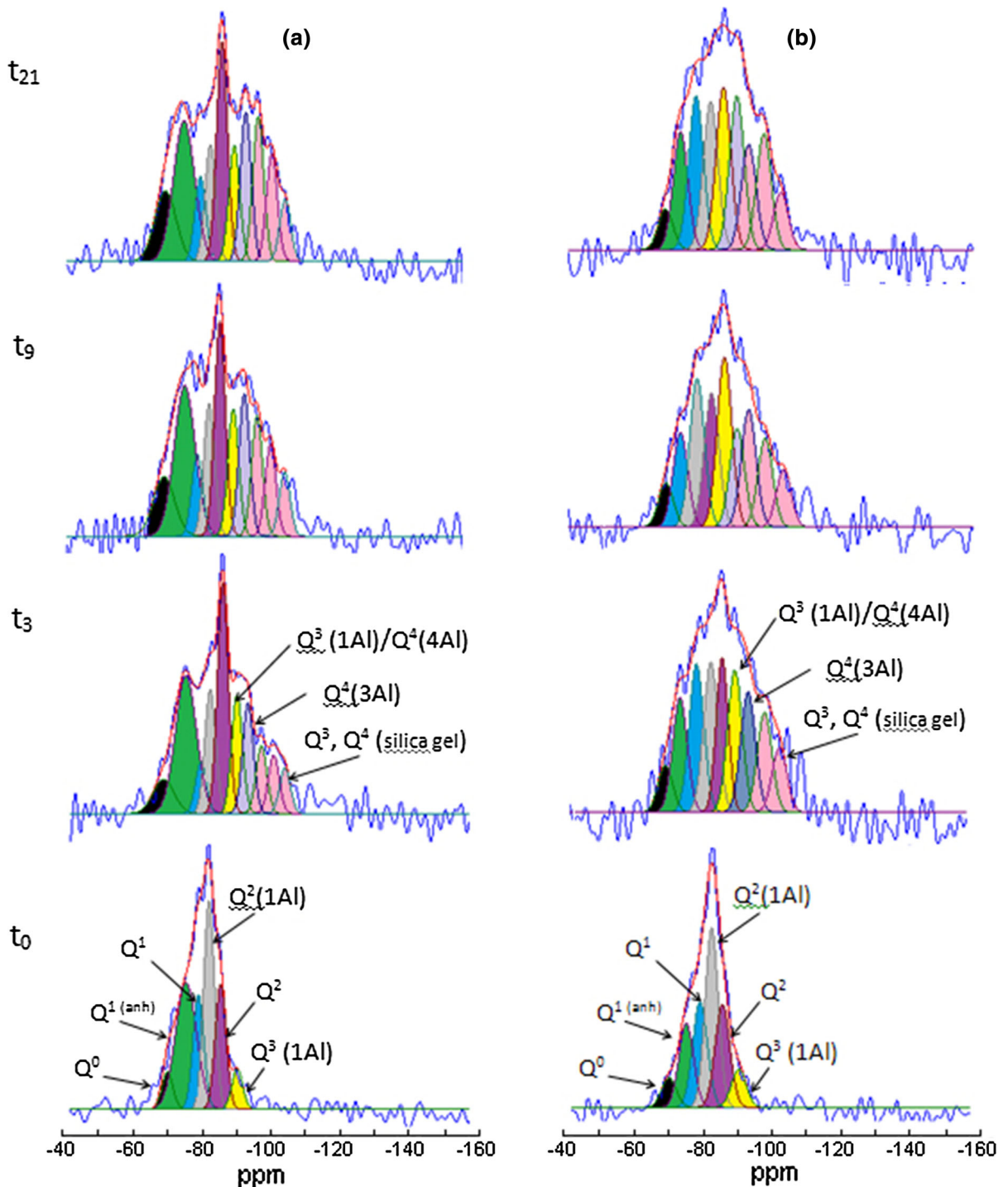


Fig. 4 Deconvoluted  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra for a AAS-S and b AAS-C pastes

As the trial progressed, the Al(IV) band on the spectra for both pastes narrowed and shifted from values near 68 ppm to 56 and 50 ppm in AAS-S and

AAS-C, respectively. These findings were an indication of the presence of Al(IV) surrounded by three or four silicon atoms ( $Q^3$  or  $Q^4$  ( $n\text{Al}$ )) and consequently

**Table 5** Deconvolution of  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra for OPC, AAS-S and AAS-C pastes

| Pastes | Time (days) |     | Q <sup>0</sup> | Q <sup>1</sup> (anh) | Q <sup>1</sup> | Q <sup>2</sup> (1Al) or Q <sup>2B</sup> (OPC) | Q <sup>2</sup> | Q <sup>3</sup> (1Al)/Q <sup>4</sup> (4Al) | Q <sup>4</sup> (3Al)/Q <sup>2</sup> (2H) | Q <sup>3</sup> , Q <sup>4</sup> (silica gel) |                     |
|--------|-------------|-----|----------------|----------------------|----------------|---|----------------|---|--|--|---------------------|
| OPC    | 0           | ppm |                |                      | -79.2          | -82.0   |                | -85.2                                     |  |  |                     |
|        |             | W   |                |                      | 3.0            | 3.0   |                | 3.0                                       |  |  |                     |
|        |             | I   |                |                      | 27.7           | 17.5  |                | 15.6                                      |  |  |                     |
|        | 9           | ppm |                |                      | -79.4          | -82.2   |                | -85.7                                     |  | -91.7  | (-95.0) to (-110.0) |
|        |             | W   |                |                      | 3.0            | 3.0   |                | 3.0                                       |  | 3.0  | 3.0                 |
|        |             | I   |                |                      | 6.8            | 10.3  |                | 31.5                                      |  | 12.9   | 38.6                |
|        | 21          | ppm |                |                      | -80.0          | -82.7   |                | -85.8                                     |  | -91.8  | (-95.0) to (-110.0) |
|        |             | W   |                |                      | 3.0            | 3.0   |                | 3.0                                       |  | 3.0  | 3.0                 |
|        |             | I   |                |                      | 4.1            | 7.7   |                | 23.7                                      |  | 16.0   | 48.5                |
| AAS-S  | 0           | ppm | -70.0          | -75.3                | -78.9          | -82.0   |                | -85.4                                     | -90.1                                    |  |                     |
|        |             | W   | 7.2            | 7.2                  | 3.7            | 3.7   |                | 3.7                                       | 3.7                                      |  |                     |
|        |             | I   | 8.6            | 28.4                 | 15.5           | 26.3  |                | 15.9                                      | 5.1                                      |  |                     |
|        | 3           | ppm | -70.5          | -75.3                | -79.6          | -82.3   |                | -86.0                                     | -90.1                                    | -93.3  | (-97.2) to (-104.0) |
|        |             | W   | 7.2            | 7.2                  | 3.7            | 3.7   |                | 3.7                                       | 3.7                                      | 3.7  | 3.7                 |
|        |             | I   | 6.6            | 21.9                 | 4.9            | 10.8  |                | 20.3                                      | 10.6                                     | 7.8  | 16.9                |
|        | 9           | ppm | -70.0          | -76.0                | -79.6          | -83.1   |                | -86.2                                     | -90.1                                    | -93.3  | (-97.0) to (-105)   |
|        |             | W   | 7.2            | 7.2                  | 3.7            | 3.7   |                | 3.7                                       | 3.7                                      | 3.7  | 3.7                 |
|        |             | I   | 8.3            | 21.2                 | 5.9            | 9.6   |                | 15.5                                      | 9.2                                      | 10.3   | 20.0                |
|        | 21          | ppm | -70.2          | -75.6                | -80.3          | -83.2   |                | -86.5                                     | -90.1                                    | -93.4  | (-97) to (-105)     |
|        |             | W   | 7.2            | 7.2                  | 3.7            | 3.7   |                | 3.7                                       | 3.7                                      | 3.7  | 3.7                 |
|        |             | I   | 9.7            | 19.4                 | 6.0            | 8.3   |                | 15.6                                      | 8.2                                      | 10.5   | 22.3                |
| AAS-C  | 0           | ppm | -69.5          | -74.5                | -78.2          | -81.9   |                | -85.0                                     | -89.7                                    |  |                     |
|        |             | W   | 5.0            | 7.0                  | 5.0            | 5.0   |                | 5.0                                       | 5.0                                      |  |                     |
|        |             | I   | 2.8            | 21.6                 | 14.4           | 36.8  |                | 16.5                                      | 7.8                                      |  |                     |
|        | 3           | ppm | -69.5          | -73.7                | -78.5          | -82.7   |                | -85.9                                     | -89.6                                    | -93.4  | (-97.8) to (-101.3) |
|        |             | W   | 7.0            | 7.0                  | 5.0            | 5.0   |                | 5.0                                       | 5.0                                      | 5.0  | 5.0                 |
|        |             | I   | 3.8            | 14.5                 | 13.0           | 13.5  |                | 15.3                                      | 12.5                                     | 12.1   | 15.3                |
|        | 9           | ppm | -69.5          | -73.7                | -78.5          | -82.7   |                | -86.4                                     | -90.0                                    | -93.4  | (-97.4) to (-104.8) |
|        |             | W   | 7.0            | 7.0                  | 5.0            | 5.0   |                | 5.0                                       | 5.0                                      | 5.0  | 5.0                 |
|        |             | I   | 3.8            | 12.7                 | 13.5           | 14.4  |                | 17.1                                      | 10.8                                     | 11.5   | 16.2                |
|        | 21          | ppm | -69.4          | -73.7                | -78.2          | -82.4   |                | -86.1                                     | -90.0                                    | -93.4  | (-97.8) to (104.8)  |
|        |             | W   | 7.0            | 7.0                  | 5.0            | 5.0   |                | 5.0                                       | 5.0                                      | 5.0  | 5.0                 |
|        |             | I   | 2.4            | 14.7                 | 12.2           | 14.1  |                | 15.2                                      | 9.9                                      | 10.7   | 17.0                |

W width, I intensity

of complex non-linear structures [12]. The signals attributed to Al(V) remained unchanged throughout the trial, while the intensity of the Al(VI) signals declined over time.

The  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR deconvolution data (see Table 5) for the OPC pastes spectrum at  $t_0$  contained three signals attributed to C-S-H gel, centred over  $-79.0$ ,  $-82.0$  and  $-85.0$  ppm, respectively associated with Q<sup>1</sup>, Q<sup>2B</sup> and Q<sup>2</sup> units [8]. When the pastes were

exposed to decalcification, new signals appeared on the deconvoluted OPC  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra, associated with Q<sup>2</sup>(2H) and Q<sup>3</sup> and Q<sup>4</sup> units that appeared at around  $-92$  and between  $-95$  and  $-110$  ppm, respectively [32, 33]. The intensity of these signals (Q<sup>3</sup> and Q<sup>4</sup> units) rose steadily between 9 and 21 days, ultimately reaching values of 48 %.

The  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra and deconvolution data for the AAS pastes at  $t_0$  exhibited six signals, centred over

**Table 6** Ca/Si ratios in samples exposed to a 6-M solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 

|              | Ca/Si           |                  |                  |                      |
|--------------|-----------------|------------------|------------------|----------------------|
|              | $t_0$           | ( $t_3$ ) 3 days | ( $t_9$ ) 9 days | ( $t_{21}$ ) 21 days |
| <i>OPC</i>   |                 |                  |                  |                      |
| Surface      | 1.7–1.9         | n.d              | 0.40–0.60        | 0.30–0.50            |
| Intermediate |                 | n.d              | 0.80–1.00        | 0.20–0.30            |
| Centre       |                 | n.d              | 1.70–1.90        | 0.15–0.25            |
| <i>AAS-S</i> |                 |                  |                  |                      |
| Surface      | $0.85 \pm 0.08$ | $0.47 \pm 0.09$  | $0.41 \pm 0.09$  | $0.33 \pm 0.08$      |
| Intermediate |                 | $0.67 \pm 0.09$  | $0.48 \pm 0.08$  | $0.33 \pm 0.05$      |
| Centre       |                 | $1.02 \pm 0.07$  | $0.98 \pm 0.18$  | $0.31 \pm 0.07$      |
| <i>AAS-C</i> |                 |                  |                  |                      |
| Surface      | $1.15 \pm 0.09$ | $0.46 \pm 0.10$  | $0.43 \pm 0.11$  | $0.47 \pm 0.11$      |
| Intermediate |                 | $0.86 \pm 0.12$  | $0.58 \pm 0.06$  | $0.45 \pm 0.10$      |
| Centre       |                 | $1.00 \pm 0.10$  | $0.65 \pm 0.09$  | $0.47 \pm 0.10$      |

n.d. Not determined

–70.0, –75.3, –78.9, –82, –85.4 and –90.1 ppm in AAS-S and –69.5, –74.5, –78.2, –81.9, –85.0 and –89.7 ppm in AAS-C pastes. These signals were respectively attributed to  $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$  (anhydrous slag),  $\text{Q}^1$  (end of chain)  $\text{Q}^2(1\text{Al})$ ,  $\text{Q}^2$  and  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  units in the C–A–S–H gel formed [11, 22, 24, 26, 30]. The percentage of  $\text{Q}^2(1\text{Al})$  units was much higher in the initial ( $t_0$ ) AAS-C (36.8 %) than in the initial AAS-S (26.3 %) pastes. Similarly, at  $t_0$  the percentage of  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  units was greater in the AAS-C (7.8 %) than in the AAS-S (5.1 %) pastes. Further to these results, the C–A–S–H gel forming in AAS-C pastes had a higher Al(IV) content and was more densely polymerised/cross-linked than the gel forming in the AAS-S pastes.

Interaction with the aggressive solution induced obvious changes in these gels, as the spectra for the AAS pastes show. The intensity of the  $\text{Q}^2(1\text{Al})$  bands declined in both pastes by 60–70 %, whereas the band located at around –90 ppm (attributable to  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  or  $\text{Q}^4(4\text{Al})$  units) rose by approximately 20 %. The AAS spectra, in turn, exhibited a new signal at around –93 ppm, associated with  $\text{Q}^4(3\text{Al})$  units, and a series of signals between –97 and –105 ppm attributed to the  $\text{Q}^3$  and  $\text{Q}^4$  units typical of the more compact and polymerised high-silica gel formed when the calcium content in the original gel structure declines [8, 24, 34]. Given the increased intensity and displacement suffered by the band corresponding to Al(IV) over the time of attack, it is assumed that the signal at around –93 ppm corresponds mainly to  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ .

Table 5 shows that after 3 days of interaction with the aggressive solution, the percentage of  $\text{Q}^3$  and  $\text{Q}^4$  in the two AAS pastes was the same ( $\approx 15\%$ ), while after 9 days, intensity rose slightly in the AAS C materials (15.3, 16.2 and 17.0 %) and much more steeply in the AAS S specimens (16.9, 20.0 and 22.3 %) Here the 21-day, post-aggressive attack percentages were lower than observed for OPC pastes (48.5 %) under the same conditions.

### 3.5 BSEM/EDX results

Ca/Si ratios of C–A–S–H gels in AAS pastes was studied with BSEM/EDX. Table 6 compares the findings to the results for OPC exposed to the same conditions [31]. Those findings showed that, as expected, gel Ca/Si ratios declined over time and that because of the mechanism involved, the attack progressed from the edges of the specimen inward to the centre.

At  $t_0$  the Ca/Si ratio in C–S–H gel in OPC pastes is around 1.7. In C–A–S–H gels in AAS pastes the Ca/Si ratio varies depending of the slag nature. In AAS-S this Ca/Si ratio has a value close to 0.90 and in ASS-C this ratio is 1.15.

Further to the data in Table 6, the decline in the Ca/Si ratio was much steeper in the OPC pastes than in the AAS pastes, an indication of the greater susceptibility of the C–S–H gel than the C–A–S–H gels to interact with the 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution.

Moreover, three days into the attack ( $t_3$ ), the Ca/Si ratio declined more sharply in the AAS-C than in the AAS-S pastes, evincing greater early age susceptibility to decalcification in the former. Nonetheless, in the 21-day materials, the Ca/Si ratio for the AAS-C paste was around 0.45 and for the AAS-S pastes on the order of 0.33: i.e., the decline was around 60 % in both pastes.

## 4 Discussion

OPC and AAS paste resistance to decalcification is assessed and the effect of slag composition (primarily its  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  content) on that process analysed in the following discussion.

### 4.1 OPC and AAS paste decalcification

The present findings show that OPC pastes were more intensely affected by a 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  attack than AAS pastes, regardless of the chemical composition of the starting slag. Proof of that lies in the much more drastic decline in OPC than in AAS paste mechanical strength (Fig. 1; Table 2). In addition, according to the ICP findings (Table 3), the OPC pastes exhibited greater decalcification than the AAS materials. In the former, the attack affected both the hydration products and the anhydrous cement [31], whereas in the latter only the hydration products were affected, for the anhydrous slag remained unaltered at the experimental pH [28, 39].

This steeper decline in OPC paste strength in the aggressive medium is essentially the result of the differences in the structure and composition of the main initial gels (C–S–H and C–A–S–H). According to the literature, the C–S–H gel in the OPC paste has an imperfect 1.4-nm tobermorite-type structure co-existing with jennite-type structures and three types of packing: Low density (LD), High density (HD) and Ultra High Density (UHD) [15, 20, 30]. According to Puertas et al. [30] the C–A–S–H gel forming in waterglass-activated slag is the result of the co-existence of 1.4- and 1.1-nm tobermorite, both with Al(IV) units joining the tobermorite chains. This very dense (HD) structure leads to high mechanical strength.

The mean chain lengths (MCLs) of the gels present in the OPC and AAS pastes found at time  $t_0$ , as well as the  $\sum Q^2/Q^{1\text{gel}}$  ratio, are given in Table 7. The large differences between the MCL values in the C–S–H gel in OPC pastes and C–A–S–H gels in AAS pastes were

**Table 7** MCL and  $\sum Q^2/Q^{1\text{gel}}$  ratio

|                                  | OPC | AAS-S | AAS-C |
|----------------------------------|-----|-------|-------|
| MCL                              | 3.1 | 9.6   | 11.9  |
| $\sum Q^2/Q^{1\text{gel}} (t_0)$ | 1.2 | 2.7   | 3.7   |

the result of the higher Al(IV) content in the latter, which favours cross-linking in silicate chains (see Table 5) and lower Ca/Si ratios (see Table 6). The  $\sum Q^2/Q^{1\text{gel}}$  findings (Table 7) confirmed that premise, for the ratio was greater in the AAS-S (2.7) and AAS-C (3.7) than in OPC (1.2) paste gels.

Assuming that the 28-day cured ( $t_0$ ) OPC pastes had a degree of reaction of 70–80 % and that around 20 % was due to portlandite formation, the remaining 50–60 % would be C–S–H gel [1, 36]. At similar percentages of (C–S–H or C–A–S–H) gel (on the order of 50–65 %) (see Table 4), after interaction with the 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution, the signals associated with the formation of high-silica gels ( $Q^3$  and  $Q^4$ ) were significantly more intense in the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR deconvoluted data of OPC than in the AAS pastes (see Table 5). Decalcification affected OPC more than AAS pastes because of the structural differences between C–S–H and C–A–S–H gels discussed earlier. The latter have lower Ca/Si ratios (are more acidic) and a higher proportion of Al(IV) joining the tobermorite chains, which in general induces the formation of long and more polymerised chains (see Table 7) with dense (HD) structures. C–S–H is a more basic, less densely packed (LD and HD) gel, with a higher Ca/Si ratio [30]. Calcium is more readily leached out of these latter structures, forming silica gel-like products with a low Ca content.

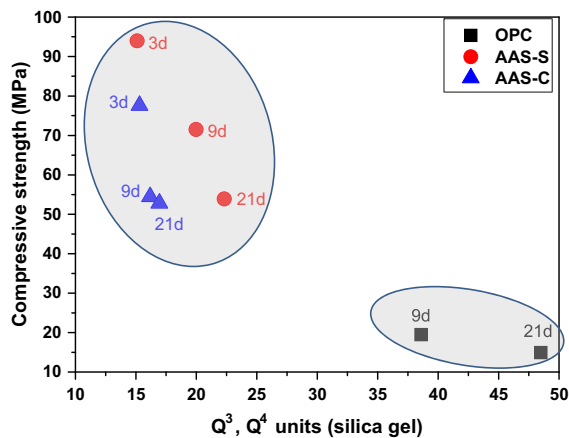
In Fig. 5 the percentage of  $Q^3$  and  $Q^4$  (silica gel) units (obtained by deconvoluting the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra) is plotted against OPC and AAS paste mechanical strength.

Note that the OPC pastes had a higher  $Q^3$  and  $Q^4$  (silica gel) unit content as a result of paste decalcification and exhibited low mechanical strength, whereas the AAS pastes, with lower percentages of these units, exhibited higher mechanical performance.

### 4.2 Effect of slag chemical composition on AAS paste decalcification

According to the present findings, AAS paste resistance to decalcification when exposed to an aggressive





**Fig. 5**  $Q^3$  and  $Q^4$  (silica gel) units versus mechanical strength

6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution differed significantly depending on the chemical composition of the starting slag.

The  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (Fig. 4; Table 5) and BSEM/EDX (Table 6) data revealed structural differences between the initial C–A–S–H gels ( $t_0$ ) forming in the two types of slag paste. The higher percentage of  $Q^2(1\text{Al})$  and  $Q^3(1\text{Al})$  units in the C–A–S–H gel generated in the AAS-C pastes was an indication of greater polymerisation and a higher Al(IV) content. That finding was corroborated by the MCL values and the  $\sum Q^2/Q^1_{\text{gel}}$  ratios observed (Table 7). Furthermore, the C–A–S–H gel forming in the AAS-C paste had a higher calcium content and a Ca/Si ratio of 1.15, which was 35 % higher than the ratio (0.85) in the AAS-S gel.

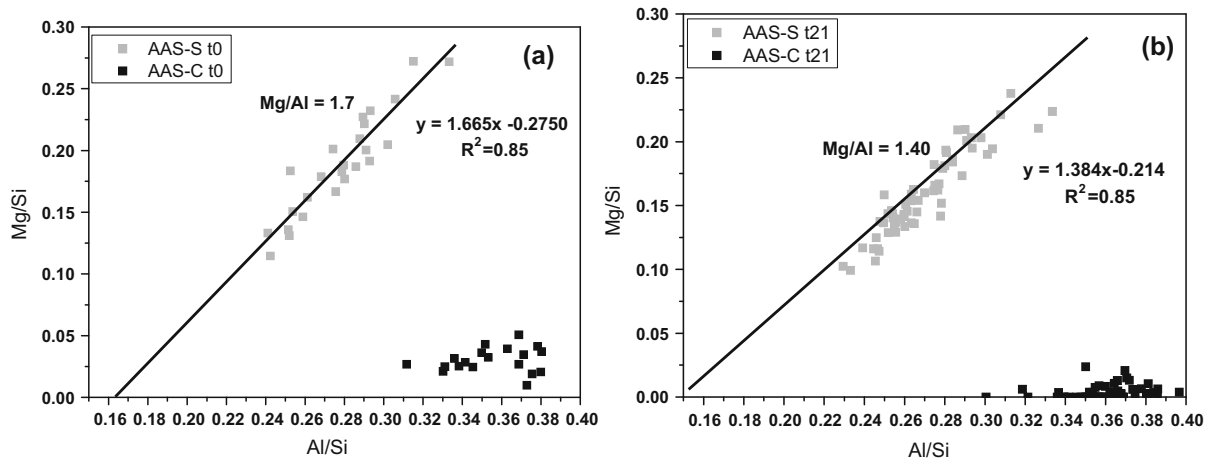
Differences were also observed in the secondary products formed during activation of the two types of slag. The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR findings (Fig. 3) revealed

the presence of hydrotalcite-like phases in the AAS-S pastes. That finding was further supported by the results of an analysis of the Mg/Si and Al/Si ratios in the two slag pastes, gleaned from BSEM/EDX analysis (Fig. 6a) conducted at  $t_0$  (after 28 days of curing) and at the end of the decalcification trial (Fig. 6b).

A high correlation between these two ratios is an indication of the existence of hydrotalcite-type secondary phases. The positive x-intercept for the regression line, in turn, denotes Al(IV) uptake in the C–A–S–H gel [4, 7, 21].

Figure 6 shows that this correlation is high in the AAS-S specimens, indicating the formation of hydrotalcite-type phases. The slope of the line at  $t_0$  (Fig. 6a) was  $\text{Mg}/\text{Al} = 1.7$ , however, which lies outside the range described by Ben Haha et al. [3] for hydrotalcites formed from AAS (1.92–4.35). These differences may be due to the test methodology, for all the specimens were prepared and cured in an inert atmosphere, with no  $\text{CO}_2$ . That the  $t_0$  regression line crosses the x-axis at 0.16 was a confirmation that Al was present not only in the secondary reaction products, but also in the C–A–S–H gel.

The MgO content was very low in the AAS-C pastes and insufficient to form hydrotalcite-like compounds, whereas the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content was significantly higher than in the AAS-S materials. The inference is that most of the Mg and Al were found in the main reaction products (C–A–S–H gel) [7]. The percentage of Al(VI) aluminium in hydrotalcite or TAH-type compounds, in turn, was higher in AAS-S than in AAS-C (Fig. 3). Bernal et al. [7] observed that where



**Fig. 6** Mg/Si versus Al/Si in AAS samples: **a** control ( $t_0$ ); **b** after aggressive attack ( $t_{21}$ )

the MgO content in slag was higher, such as in the Spanish material, the percentage of  $Q^2(1Al)$  and  $Q^3(1Al)$  units in the C–A–S–H gel was smaller, for part of the Al was present in hydrotalcite-type phases and TAH (region Al(VI)).

As a rule, resistance to the aggressive medium was developed more effectively and progressively in the AAS-C than in the AAS-S pastes (Fig. 1; Table 2). That observation was attributed to the differences between the initial gels forming in the two types of slag and their development when exposed to the aggressive agent.

The FTIR findings (Fig. 2) showed that the interaction with the 6-M  $NH_4NO_3$  solution had two effects on the AAS pastes:

- (i) alteration of the C–A–S–H gel structure, with the formation of more polymerised gels with a lower Ca content
- (ii) formation of new compounds:  $Ca(NO_3)_2$  and  $(NH_4)_2SO_4$ .

This technique failed to reveal significant differences in the effect of decalcification on the C–A–S–H gels in AAS-C and AAS-S, however.

The decalcification-induced development of  $\sum Q^3(nAl) + Q^4(nAl)$  and  $\sum Q^2 + Q^2(1Al)$  units in AAS pastes throughout the test, as revealed by the  $^{29}Si$  MAS NMR findings, are illustrated in Fig. 7. The rise in the  $\sum Q^3(nAl) + Q^4(nAl)$  units shown in the figure is a sign of C–A–S–H gel chain cross-linking or tri-dimensional structures, which was more intense in the gel generated by AAS-C. The curves tended to flatten after 9 days. C–A–S–H gel decalcification also induced a decline in  $Q^2$  and  $Q^2(1Al)$  units.

In prior studies on AAS paste carbonation resulting from the interaction between C–A–S–H and  $CO_2$ , the signals associated with  $Q^2(1Al)$  and  $Q^3(1Al)$  units disappeared from the  $^{29}Si$  MAS NMR spectra, an indication that the Al(IV) exited the gel structure after carbonation. In the present study with 6 M  $NH_4NO_3$ , those signals did not disappear, from which it may be inferred that exposing AAS pastes to that solution is a less aggressive accelerated leaching method than used in carbonation trials [26].

The percentages of  $Q^3$  and  $Q^4$  units shown in Table 5 provide a measure of the presence of silica gel in the two AAS pastes. The presence of more silica gel in the AAS-S pastes attests to more aggressive decalcification in these than in the AAS-C pastes.

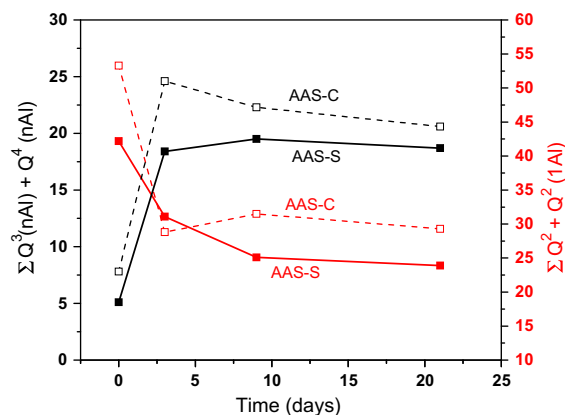


Fig. 7 Evolution of  $\sum Q^3(nAl) + Q^4(nAl)$  and  $\sum Q^2 + Q^2(1Al)$  units throughout the trial

Further to the data in Table 3, the percentage of Ca leaching out of the pastes after 21 days of exposure to the aggressive attack was 26 % higher in AAS-C than in AAS-S. Note, however, not higher amount of more decalcification-induced silica gel in AAS-C was formed, that is due, probably, to the more intense cross-linking and polymerisation of the starting C–A–S–H gel ( $t_0$ ). Rather, such decalcification favoured more cross-linking or tri-dimensional products in AAS-C pastes (Fig. 7) than in AAS-S paste.

That reasoning was confirmed by the BSEM/EDX-determined Ca/Si ratios, which declined more steeply in the first few days ( $t_3$ ) in the AAS-C pastes, due possibly to the higher Ca content in the gel. After 9 days, however, decalcification was more gradual, with values of approximately 0.50. That was interpreted to mean that the gel formed in the AAS-C pastes as calcium was released from the structure was more compact and stable due to more intense chain cross-linking. While in the AAS-S pastes the Ca/Si declined more gradually, by  $t_{21}$  it had fallen to 0.33.

These results do not concur with the values reported by Komljenovic et al. [21], who found Ca/Si ratios of around 0.30 in AAS paste gels after 60 days of interaction similar values were observed in the present study after only 21 days. That discrepancy may be explained by the different liquid/solid ratios used to prepare the pastes. The above authors used  $l/s = 0.25$ . The  $l/s$  ratio of 0.44 used in this study entailed higher porosity, which would contribute to readier calcium leaching for, as noted earlier, the leaching mechanism consisted of a diffusion–dissolution process with



dissolution fronts spreading across the entire structure [18, 37]. The difference between the present findings and the results reported by other authors may also be attributed to the variations in chemical composition and reactivity of the slag used.

The present findings also showed slight differences in the secondary reaction products and their behaviour in the aggressive medium. According to the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR data, the intensity of the Al(VI) band declined during the trial (Fig. 3), a finding corroborated by the percentages of Mg leaching out of the materials (Table 3) and an analysis of the  $t_{21}$  BSEM/EDX results (Fig. 6b). A substantial proportion of the Mg leached out after the attack, showing that it was not strongly bonded to any structure. Consequently, since in AAS-C the Mg forms part of the C–A–S–H gel, it is more readily leachable than the Mg forming part of the hydrotalcite in the AAS-S pastes (Table 4). According to the BSEM/EDX data (Fig. 6b), the secondary reaction products were attacked but did not decompose, for the correlation between Mg/Si and Al/Si remained high, although the slope on the Mg/Al regression line declined from 1.7 to 1.4 (hydrotalcite type products in AAS-S).

The findings showed that C–A–S–H gels with a higher Al(IV) content are more resistant to 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  attack.

## 5 Conclusions

- The findings showed that while AAS pastes exposed to 6-M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  underwent decalcification, the process was slower and less aggressive than observed in OPC pastes exposed to the same treatment. After 3 days of interaction, the OPC pastes lost 62 % of their compressive strength, compared to 3–4 % in AAS pastes. After 21 days, OPC strength declined by 77 %, while in AAS the downturn was less than 50 %. This was due to the structural differences between the C–S–H gel in OPC and the C–A–S–H gel in AAS: the former is more basic, has a higher Ca/Si ratio and is packed less densely. Ca leaches more readily in such structures.
- C–S–H and C–A–S–H gel decalcification gives rise to silica gels with a very low Ca content ( $\text{Q}^3$  and  $\text{Q}^4$  units). OPC pastes were shown here to generate more of these units than AAS pastes. Moreover, the higher the percentage of these units, the lower was mechanical strength.
- The chemical composition and vitreous nature of blast furnace slag affect its reactivity considerably and consequently the proportion, composition and structure of both the C–A–S–H gel and the secondary reaction products formed. An increase in the MgO content in the slag entails the formation of C–A–S–H gels with lower Al(IV) contents and the formation of hydrotalcite-type secondary compounds. Conversely, lower MgO contents induce the formation of C–A–S–H gels with higher percentages of  $\text{Q}^2(1\text{Al})$  and  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  units, a higher proportion of Al(IV), longer MCLs and more cross-linking.
- AAS paste decalcification depends on the C–A–S–H gel structure: gels with a higher Al(IV) content are more acid, have longer chains, are more intensely cross-linked and are consequently more stable and resist such attacks more effectively. The amount of high-silica gel formed depends on the chemical composition of the slag and more specifically on its MgO and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents. Decalcification in slag with lower MgO and higher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents leads to the formation of smaller amounts of silica gel. The resulting gel is more compact and stable due to more intense chain cross-linking and with possible tridimensional structure.
- Leaching in the AAS pastes involved both the C–A–S–H gel and slightly the (hydrotalcite-like) secondary reaction products.

**Acknowledgments** The authors wish to thank to MINECO for funding the Project BIA2010-15516. The authors wish also to thank P. Rivilla and M. Torres-Carrasco, for their assistance with the tests.

## References

1. Ash JE, Hall MG, Langford JJ, Mellis M (1993) Estimations of degree of hydration of Portland cement pastes. *Cem Concr Res* 23:399–406. doi:10.1016/0008-8846(93)90105-I
2. Bascarevic Z, Komljenovic MM, Miladinovic Z, Nikolic V, Marjanovic N, Zujovic Z, Petrovic R (2013) Effects of the concentrated  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers. *Constr Build Mater* 41:570–579. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.067
3. Ben Haha M, Lothenbach B, Le Saout G, Winnefeld F (2011) Influence of slag chemistry on the hydration of

- alkali-activated blast-furnace slag—Part I: Effect of MgO. *Cem Concr Res* 41:955–963. doi:[10.1016/j.cemconres.2011.05.002](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.002)
4. Ben Haha M, Le Saout G, Winnefeld F, Lothenbach B (2011) Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cem Concr Res* 41:301–310. doi:[10.1016/j.cemconres.2010.11.016](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.016)
  5. Bernal SA, Rodríguez ED, Mejía de Gutiérrez R, Provis JL (2012) Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids. *J Sustain Cem Bas Mater* 1(3):138–151. doi:[10.1080/21650373.2012.747235](https://doi.org/10.1080/21650373.2012.747235)
  6. Bernal SA, Provis JL, Walkley B, San Nicolas R, Gehman JD, Brice DG, Kilcullen AR, Duxson P, Van Deventer JSJ (2013) Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cem Concr Res* 53:127–144. doi:[10.1016/j.cemconres.2013.06.007](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007)
  7. Bernal SA, San Nicolas R, Myers RJ, Mejía de Gutierrez R, Puertas F, Van Deventer JSJ, Provis JL (2014) MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. *Cem Concr Res* 57:33–43. doi:[10.1016/j.cemconres.2013.12.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.003)
  8. Engelhardt G, Michel D (1987) High resolution solid-state of silicates and zeolites. Wiley, New York
  9. Fernández-Jiménez A, Palomo JG, Puertas F (1999) Alkali-activated slag mortars mechanical strength behavior. *Cem Concr Res* 29:1313–1321. doi:[10.1016/S0008-8846\(99\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4)
  10. Fernández-Jiménez A, Puertas F (2001) Alkaline activated slag cements. Determination of reaction degree. *Mater Constr* 51(261):53–66. doi:[10.3989/mc.2001.v51.i261.380](https://doi.org/10.3989/mc.2001.v51.i261.380)
  11. Fernández-Jiménez A, Puertas F, Sobrados I, Sanz J (2003) Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator. *J Am Ceram Soc* 86(8):1389–1394. doi:[10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x)
  12. Fernández-Jimenez A, Zibouche F, Boudissa N, García-Lodeiro I, Tahart Abadlia M, Palomo A (2013) Metakaolin-slag-clinker blends. The role of Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup> as alkaline activators of these ternary blends. *J Am Ceram Soc* 1–8. doi:[10.1111/jace.12272](https://doi.org/10.1111/jace.12272)
  13. Gadsden JA (1975) Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. Butterworth & CO Publishers, London
  14. García-Díaz I, Puertas F, Gazulla MF, Gómez MP, Palacios M (2009) Effect of ZnO; ZrO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part II. Phase separation and clinker phase distribution. *Mater Constr* 59(294):53–74. doi:[10.3989/mc.2009.46308](https://doi.org/10.3989/mc.2009.46308)
  15. Goñi S, Guerrero A, Puertas F, Hernández MS, Palacios M, Dolado JS, Zhu W, Howind T (2011) Textural and mechanical characterization of C–S–H gels from hydration of synthetic T1–C<sub>3</sub>S, β–C<sub>2</sub>S and their blends. *Mater Constr* 61(302):169–183. doi:[10.3989/mc.2011.00511](https://doi.org/10.3989/mc.2011.00511)
  16. Haga K, Sutou S, Hironaga M, Tanaka S, Nagasaki S (2005) Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. *Cem Concr Res* 35:1764–1775. doi:[10.1016/j.cemconres.2004.06.034](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.034)
  17. Harris AW, Manning MC, Tearle WM, Tweed CJ (2002) Testing of models of the dissolution of cements-leaching of synthetic C–S–H gels. *Cem Concr Res* 32:731–746. doi:[10.1016/S0008-8846\(01\)00748-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00748-7)
  18. Heukamp FH, Ulm FJ, Germain JT (2001) Mechanical properties of calcium-leached cement pastes. Triaxial stress states and the influence of the pore pressures. *Cem Concr Res* 31:767–774. doi:[10.1016/S0008-8846\(01\)00472-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00472-0)
  19. Hooton RD, Emery JJ (1983) Glass Content determination and strength development predictions for vitrified blast furnace slag. *ACI Mater J*. Tech Pap 79:943–962
  20. Jennings HM (2000) A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cem Concr Res* 30:101–116. doi:[10.1016/S0008-8846\(99\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00209-4)
  21. Komljenovic MM, Bascarevic Z, Marjanovic N, Nikolic V (2012) Decalcification resistance of alkali-activated slag. *J Hazard Mater* 233–234:112–121. doi:[10.1016/j.jhazmat.2012.06.063](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.063)
  22. Le Saout G, Ben Haha M, Winnefeld F, Lothenbach B (2011) Hydration degree of alkali-activated slags: a <sup>29</sup>Si NMR study. *J Am Ceram Soc* 94(12):4541–4547. doi:[10.1111/j.1551-2916.2011.04828.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04828.x)
  23. Massiot D, Fayon F, Capron M, King J, Le Calve S, Alonso B, Durand JO, Bujoli B, Gan Z, Hoatson G (2002) Modelling one and two dimensional solid state NMR spectra. *Magn Reson Chem* 40:70–76. doi:[10.1002/mrc.984](https://doi.org/10.1002/mrc.984)
  24. Myers RJ, Bernal SA, San Nicolas R, Provis JL (2013) Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir* 29:5294–5306. doi:[10.1021/la4000473](https://doi.org/10.1021/la4000473)
  25. Nakamoto K (1963) Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley, London
  26. Palacios M, Puertas F (2006) Effect of carbonation on alkali-activated slag pastes. *J Am Ceram Soc* 89(10):3211–3221. doi:[10.1111/j.1551-2916.2006.01214.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01214.x)
  27. Palomo A, Blanco-Varela MT, Granizo ML, Puertas F, Vazquez T, Grutzeck MW (1999) Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cem Concr Res* 29(7):997–1004. doi:[10.1016/S0008-8846\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00074-5)
  28. Puertas F (1995) Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. *Mater Constr* 45(239):53–64. doi:[10.3989/mc.1995.v45.i239.553](https://doi.org/10.3989/mc.1995.v45.i239.553)
  29. Puertas F, Fernández-Jiménez A, Blanco-Varela MT (2004) Pore solution in alkali-activated slag cements pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cem Concr Res* 34:139–148. doi:[10.1016/S0008-8846\(03\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00254-0)
  30. Puertas F, Palacios M, Manzano H, Dolado JS, Rico A, Rodríguez J (2011) A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements. *J Eur Ceram Soc* 31:2043–2056. doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036)
  31. Puertas F, Goñi S, Hernández MS, Varga C, Guerrero A (2012) Comparative study of accelerated decalcification process among C<sub>3</sub>S, grey and white cement pastes. *Cem Concr Compos* 34(3):384–391. doi:[10.1016/j.cemconcomp.2011.11.002](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.11.002)
  32. Puertas F, Goñi S, Hernández MS, Varga C, Guerrero A (2012) Accelerated decalcification in C<sub>3</sub>S, grey and white cement pastes. Effect on the micro and nanostructure of C–S–H. In: NICOM 4: 4th international symposium on nanotechnology in construction, Agios Nikolaos, Crete, Greece

33. Richardson IG (1999) The nature of C–S–H in hardened cements. *Cem Concr Res* 29:1131–1147. doi:[10.1016/S0008-8846\(99\)00168-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00168-4)
34. Short NR, Brough A, Seneviratne AMG, Purnell P, Page CL (2004) Preliminary investigations of the phase composition and fine pore structure of super-critically carbonated cement pastes. *J Mater Sci* 39:5683–5689. doi:[10.1023/B:JMSC.0000040076.42260.cb](https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000040076.42260.cb)
35. Shi C, Stegemann JA (2000) Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cem Concr Res* 30:803–808. doi:[10.1016/S0008-8846\(00\)00234-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00234-9)
36. Taylor HFW (1997) *Cement chemistry*. Thomas Telford, London. doi:[10.1680/cc.25929](https://doi.org/10.1680/cc.25929)
37. Wan K, Li I, Sun W (2013) Solid–liquid equilibrium curve of calcium in 6 mol/L ammonium nitrate solution. *Cem Concr Res* 53:44–50. doi:[10.1016/j.cemconres.2013.06.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.003)
38. Wang SD, Scrivener KL, Pratt PL (1994) Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem Concr Res* 24:1033–1043. doi:[10.1016/0008-8846\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90026-4)
39. Zhang YR, Ying GQ, Xi OS (1988) Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. *Silic Indus* 3–4:55–59