

# Hidratación del Al, Si, Mg y Ca en las mejoras de la interfaz árido-pasta en morteros con adiciones

(Recibido: 14/04/2016; Aceptado: 11/06/2016)

Miñano, I.<sup>1</sup>; Benito F.J.<sup>1</sup>; Parra, C.<sup>1</sup>; Rodríguez, C.<sup>2</sup>; Valcuende, M.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigación de Ciencia y Tecnología Avanzada de la Construcción (CTAC). Escuela Técnica Superior de Arquitectura y Edificación (ETSAE). Alfonso XIII, 50 30203 Cartagena.

<sup>2</sup> Centro Tecnológico de la Construcción Región de Murcia, 30820, Alcantarilla, España.

<sup>3</sup> Departamento de Construcciones Arquitectónicas. Univ. Politécnica de Valencia. Valencia, España.

Email: isabelminano@hotmail.com

**Resumen.** El objetivo del trabajo experimental es estudiar las mejoras de la interfaz árido-pasta en morteros con adiciones por la hidratación del Al, Si y Ca anhidro de la escoria. Al utilizar escoria como material cementante se recicla un residuo y se reduce el consumo de recursos naturales. Los resultados muestran que a la edad de 365 días, los morteros fabricados con sustitución del 50% de cemento por EGAH molida alcanzan una resistencia a compresión similar a la del mortero fabricado con el 100% del cemento. El consumo de hidróxido cálcico durante la hidratación de la escoria y la formación de gel mejoran las propiedades mecánicas de la interfaz escoria-pasta.

**Palabras claves.** Morteros, hormigón, escoria granulada, microestructura, propiedades mecánicas.

**Abstract.** The aim of the experimental work is to study improvements in aggregate - paste interface mortars additions hydration of Al, Si and Ca anhydrous slag. By using slag as a cementitious material is recycled waste and consumption of natural resources is reduced. The results show that at the age of 365 days, mortars made with replacement of 50% of cement by EGAH resistance reach similar to mortar made with 100% cement. Consumption of calcium hydroxide during the hydration of the EGAH and CSH improve the mechanical properties of the slag - paste interface.

**Keywords.** Mortar, concrete, granulated slag, microstructure, mechanical properties.

## 1. Introducción

La industria del cemento genera aproximadamente el 5% de las emisiones de CO<sub>2</sub> en el mundo. Estimaciones sobre el uso del hormigón, llegan a cuantificarlo hasta en 30 millones de toneladas por año, considerándolo como la mayor producción de productos manufacturados (Gettu, R et al., 2012).

La EGAH tiene los mismos constituyentes químicos que el cemento portland, pero en diferentes proporciones. Más de dos tercios de la masa de la EGAH son vítrea, la suma de CaO, MgO y SiO<sub>2</sub> ocupan dos tercios de su masa. Con su enfriamiento brusco, a la salida del horno, se obtiene una estructura amorfa y químicamente reactiva, al disminuir el grado de polimerización de los tetraedros (SiO<sub>2</sub>), de la combinación del Al y del Mg que la forman en su fase vítrea (Zhang et al., 1988). El carácter reactivo de las EGAH puede dar lugar a una microestructura mucho más densa (Yukse et al. 2007; Bilir, T., 2012), debido a que las reacciones similares a las puzolánicas contribuyen a reducir el contenido de portlandita en la matriz de cemento e incrementar el contenido de silicatos de calcio hidratado (CSH). Estas reacciones también conducen a cambios en la red capilar, en la porosidad del hormigón y en la zona de transición interfacial.

El objetivo que se plantea en este trabajo experimental es estudiar la microestructura y la

resistencia a compresión de morteros con EGAH molida como sustitución al cemento portland. Con ello, se da salida a un subproducto industrial, cuyo almacenamiento y tratamiento crea serios problemas al medio ambiente y alto costo económico. Con ello, además se consigue un ahorro de recursos naturales, de la energía necesaria para su extracción y de emisiones contaminantes a la atmósfera.

## 2. Programa experimental

La escoria granulada de alto horno utilizada tiene un alto contenido en SiO<sub>2</sub> y CaO, siendo de naturaleza básica. Las escorias no poseen ningún compuesto que impida sus utilizaciones, estando todos los valores por debajo de los límites de las normativas españolas EHE-08, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la escoria usada en la investigación

| Sub-producto | SiO <sub>2</sub> (%) | Sulfatos SO <sub>3</sub> (%) | Oxido de calcio CaO (%) | Periclasa MgO (%) | (CaO+MgO)/SiO <sub>2</sub> (%) | CaO+MgO+SiO <sub>2</sub> (%) |
|--------------|----------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------|
| EGAH         | 34,41                | 0,48                         | 41,90                   | 7,18              | 1,43                           | 83,49                        |
| Límite       |                      | <0,8%                        |                         |                   |                                |                              |

Pal et al. (2005) propuso varias fórmulas de hidraulicidad para predecir la actividad hidráulica de la escoria (ver Tabla 2).

Tabla 2. Fórmulas para determinar la actividad hidráulica de la EGAH.

| Número | Formula                                                           | Relación de composición necesaria para un buen funcionamiento |
|--------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1      | CaO/SiO <sub>2</sub>                                              | 1,3-1,4                                                       |
| 2      | (CaO+MgO)/ SiO <sub>2</sub>                                       | >1,4                                                          |
| 3      | (CaO+MgO)/ SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 1,0-1,3                                                       |
| 4      | (CaO+1,4MgO+0,56Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/SiO <sub>2</sub> | ≥1,65                                                         |
| 5      | (CaO+MgO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/SiO <sub>2</sub>        | ≥1,0                                                          |

En la tabla 3 se muestra la composición de la EGAH utilizada en el programa experimental, la EGAH se puede considerar, de acuerdo a su composición química, se trata de una escoria con una buena actividad hidráulica (Cincotto et al., 2001; Puertas, 1993; Pal et al. ,2005; Duisburg-Rheinhausen, 2006 ), si cumple con los parámetros establecidos en la Tabla 2.

Tabla 3. Composición de la escoria granulada de alto horno empleadas como sustitutivo del árido fino en el HAC, en tanto por ciento.

| Materiales                   | Resultados | Unidad | Método de ensayo  |
|------------------------------|------------|--------|-------------------|
| CaO + MgO / SiO <sub>2</sub> | 1,43       | %      | UNE-EN 196-2-2006 |
| CaO + MgO + SiO <sub>2</sub> | 83,49      | %      | UNE-EN 196-2-2006 |

Está formada por pequeñas partículas alveolares con aristas cortantes (fig. 1).

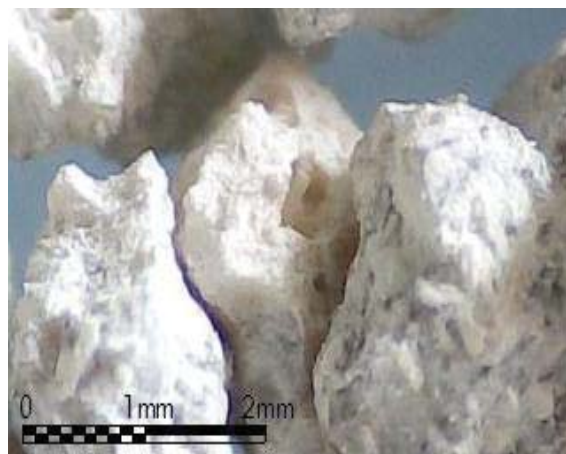


Fig.1. Micrografías de unas muestras de escoria granulada de alto horno.

Con el fin de estudiar la actividad hidráulica de la escoria, se fabricaron 4 morteros con dosificación de referencia 1:3:0,5 (cemento Portland Tipo I:arena:agua): uno de referencia sin escoria (M-1), otro en el que se sustituyó la mitad del cemento por escoria molida de granulometría similar a la del filler (M-2), otro en el que se sustituyó la mitad del cemento por filler calizo (M-3), y finalmente otro sólo con la mitad de cemento, sin añadir ni filler calizo ni escoria (M-4). Las probetas se ensayaron a las edades de 2, 7, 28, 90 y 365 días. Se realizaron tres lotes de cada mezcla. Se realizaron dos muestras de cada lote, el resultado de cada prueba, siendo la media aritmética de los seis valores obtenidos.

### 3. Resultado y discusión

Las escorias utilizadas en este trabajo presentan un índice de basicidad CaO/SiO<sub>2</sub> igual a 1,22 y, por lo tanto, son potencialmente hidráulicas (Puertas F., 1993). En la figura 2 se observa que el mortero fabricado con un 50% menos de cemento (M-4) que el del mortero patrón (M-1) presenta, como era de esperar, una gran pérdida de resistencia importante, del orden del 77%. No obstante, si la parte de cemento eliminado se sustituye por finos calizos (M-3), la pérdida de resistencia a edades tempranas no es tan importante, ya que los finos ocupan los espacios disponibles y hacen la distribución de partículas más ancha, proporcionando una matriz cementante más densa (efecto filler). Todos los morteros fueron realizados con CEM I 42,5R y arena normalizada CEN según UNE 196-1.

En las imágenes SEM a diferentes edades muestran la presencia de algunos compuestos hidratados en la zona de transición interfacial escoria-pasta que no están presentes en el resto de la pasta, como por ejemplo Mg (fig. 3). El Mg, procedente de la hidratación de la escoria, disminuye su concentración al aumentar la distancia a la EGAH y tiende a desaparecer a unos pocos micrones. Por otro lado, se puede ver que a edades tempranas la pérdida de resistencia es algo menor porque la piedra finos caliza acelera la hidratación del cemento como proporciona la superficie adicional para la nucleación

y crecimiento de productos de hidratación (Bosiljkov VB., 2003; Ye G et.,2007). A edades más avanzadas este efecto deja de ser relevante. Así, por ejemplo, a la edad de 2 días, la pérdida de resistencia en relación al mortero patrón es del 52% y sin embargo a las edades de 28, 90 y 365 días, la pérdida de resistencia se mantiene prácticamente constante, del orden del 62%. En la figura 2 también se aprecia que la resistencia del mortero con escoria (M-2) es muy superior a la del mortero con finos calizos, siendo las diferencias entre ellos mayores cuanto mayor es la edad de las probetas. Es decir, la escoria finamente molida es claramente reactiva. Sin embargo, la hidratación de la escoria es bastante lenta, pues a edades tempranas gran parte de la escoria permanece inerte, siendo la resistencia del mortero a la edad de 2 días del orden del 50% de la resistencia del mortero patrón (mortero con 100% de cemento, M-1). No obstante, con el paso del tiempo las reacciones de hidratación progresan y se forman silicatos cálcicos hidratados, alcanzándose al cabo de un año resistencias iguales a las del mortero patrón.

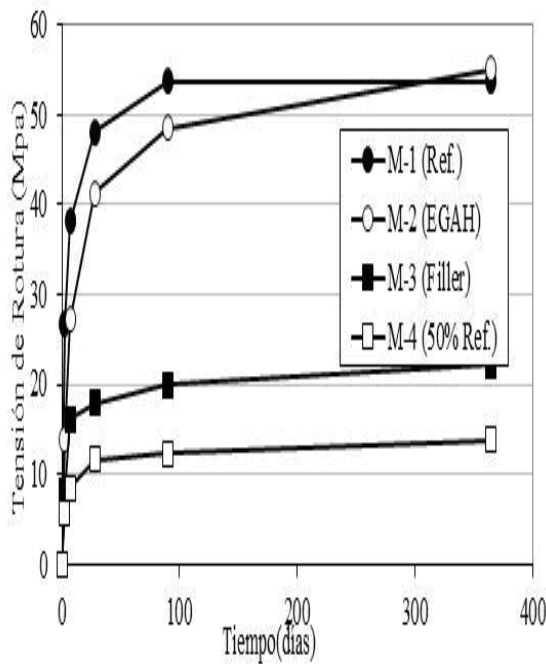


Fig.2. Resistencias a compresión de los morteros (2, 7, 28, 90 y 365 días).

Por otro lado, se realizó un estudio de la interfaz árido-pasta con ensayos de microscopía electrónica de barrido a diferentes edades con el objeto de ver la evolución de la reactividad de la escoria y la participación de ésta en la fase resistente de la microestructura. En la figura 3 se muestra la interfaz EGAH-pasta a 28 y 120 días (a 1.300 aumentos) y su análisis comparativo de la composición de elementos significativos (Ca, Mg, Al y Si). En este análisis y en la representación del mapping de la figura 4 se puede observar la presencia de Magnesio en la pasta junto a la EGAH (interfaz).

La franja de mayor concentración de átomos de Al y Mg que han migrado de la EGAH a la interfaz es de en torno a 3 µm de anchura a los 28 días y de 5 µm a los 120 (fig. 3). La presencia de Al y Mg en la interfaz escoria-pasta es muy significativo para determinar la reactividad de la EGAH por la casi nula presencia de estos elementos en la composición original de la pasta.

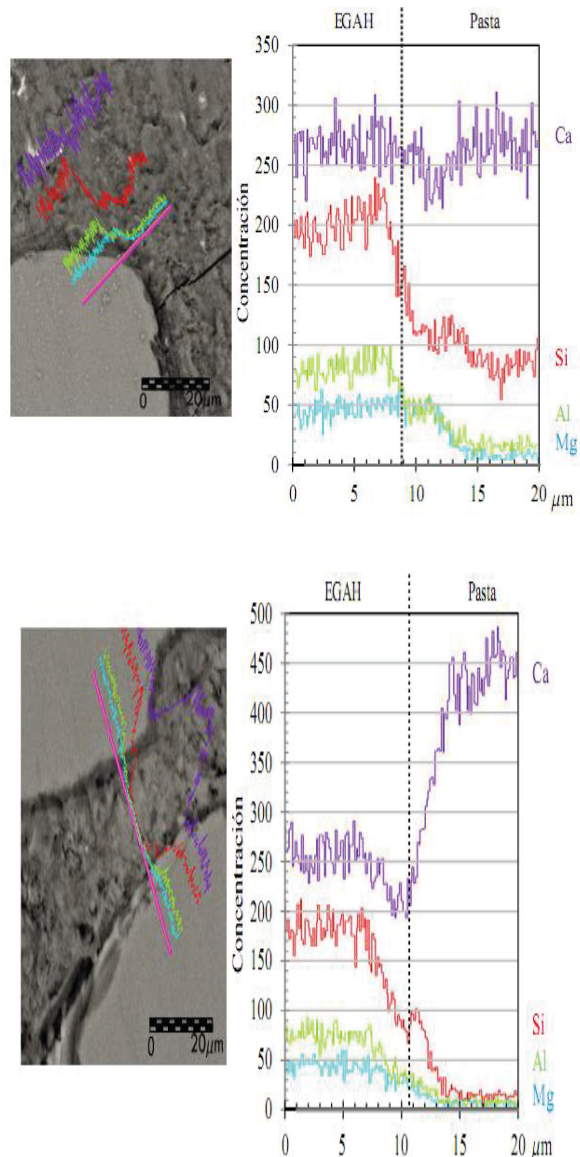


Fig.3. Arriba imágenes SEM de la interfaz a 1.300 aumentos y abajo sus análisis de la composición. Arriba a 28 días y abajo a 120 días.

En la figura 4 (izq.), el anillo de hidratación se detecta claramente en una franja de 3 µm, junto a la escoria, de forma similar a lo representado en la figura 4 (centro y derecha), donde en amarillo se representa las máximas concentraciones de Mg en el anillo de reacción, en una franja de 3 µm de ancha.

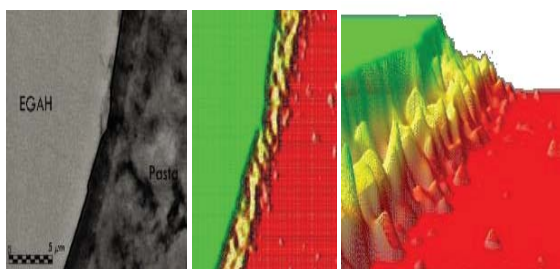


Fig.7. Interfaz a 28 días y representación del mapping de Mg (franja de 3 µm en amarillo).

En los ensayos de microscopía electrónica de barrido se observa que en el contorno de las partículas de EG AH hidratada se forma una franja o anillo con los nuevos productos de reacción (figura 3). En esta zona se obtienen mayores concentraciones de Al, Mg y Si que en la matriz y algo menor que en la propia partícula de EG AH, que es la que aporta los diferentes óxido de Al, Mg y Si. Los álcalis de la pasta atacan la superficie de las partículas de EG AH y permite que las reacciones de polimerización se desarrollen mientras exista disolución de la EG AH anhidra. A los 28 días, la concentración de Al en las partículas de EG AH es mucho mayor que en su anillo de reacción en torno a ella, debido a que la escoria no se ha disuelto en su totalidad y puede seguir generando nuevos silicatos hidratados en condiciones de activación adecuadas. A los 120 días se mantiene activa la disolución de la escoria anhidra y el anillo de reacción se amplía a más de 5 µm.

#### 4. Conclusiones

De acuerdo con el trabajo experimental realizado, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- 1.-Se ha constatado la participación de la EG AH en la formación de productos hidratados (CSH) de la pasta. A la edad de 365 días, el mortero con sustitución del 50% de cemento por EG AH molida alcanza una resistencia a compresión similar a la del mortero de referencia, con el 100% del cemento.
- 2.-Las propiedades mecánicas de la interfaz escoria-pasta han mejorado por la hidratación de la escoria. Se consume hidróxido cálcico, de menor adherencia y resistencia que el CSH, y se forma más CSH.
- 3.-A 120 días se obtiene la mayor concentración de átomos de Al y Mg en la interfaz escoria-pasta, en una franja de unas 5 µm en torno a la EG AH. Los nuevos compuestos mejoran la zona transición árido-pasta introduciendo uniones químicas entre la EG AH y la pasta. La interacción química entre la disolución del poro de cemento y la escoria granulada de alto horno termina por provocar sobre sus superficies nuevas partículas. La pasta es más rica en Si cuanto mayor es su proximidad a la superficie de las partículas de árido (EG AH), lo que unido a la alteración química que se produce en las superficies de estos áridos hace finalmente, que la interfase se

comporte como una unión fuerte, lo que conlleva a mejorar la propiedades mecánicas.

Como conclusión general, todo ello permite fabricar morteros y hormigones con una reducción en el consumo energético y de materias primas, así como una disminución en la emisión de gases de efecto invernadero.

#### Referencias

- [1] Gettu, R., Jayasree, C., John, E., Bhaskar, S., Eshete, B., Vinayak, S. "Effective use of superplasticizers for sustainable concrete". Sinco 2012, 5º simposio internacional sobre hormigones especiales. Fortaleza, Brasil, 2012.
- [2] Miñano, I., Parra, C., Valcuende, M., Benito, F.J. "Influencia de los finos en la difusión del ión cloruro en los hormigones autocompactantes". Sinco 2012, 5º simposio internacional sobre hormigones especiales. Fortaleza, Brasil, 2012b.
- [3] Yuksel, I.; Bilir, T., y Ozkan, O. "Durability of concrete incorporating non-ground blast furnace slag and bottom ash as fine aggregate" Building and Environment 42, 2651-2659, 2007.
- [4] Bilir, T. "Effects of non-ground slag and bottom ash as fine aggregate on concrete". Construction and Building Materials, v.26, 1, 2012.
- [5] Puertas F. Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. Mater Constr 1993; 43:37-48.
- [6] Bosiljkov VB. SCC mixes with poorly graded aggregate. Cement and Concrete. 33, 9, September 2003.
- [7] Ye G, Xiu X, De Schutter G, Poppe AM, Taerwe L. Influence of limestone powder as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. Cement and Concrete Composites 2007;29 (2): 94-102.
- [8] Duisburg-Rheinhausen, V. Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit "Tradition und Zukunft". Teil 2 Der erste Teil dieser Veröffentlichung ist in Heft 4/2006 der Zeitschrift Beton-Informationen erschienen. 2006.
- [9] Cincotto, M.A.; Panepucci H. and Schneider, J. "29Si and 27Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes", Cem. Concr. Res. 31 (2001) 993-1001.
- [10] Pal, S.C.; Mukjerhee, A. y Pathak S.R. "Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete". Cement and Concrete Research 33, (2005) pp. 1481-1486.