

**Departamento de Ingeniería Civil – Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires**

Tesis de Maestría en Tecnología y
Construcciones de Hormigón

**Activación Física y Térmica de la Escoria
Granulada de Alto Horno**

Tesista: **C. Cristina Castellano**

Director: **E.F. Irassar**
Codirector: **V.L. Bonavetti**

Marzo de 2011

Resumen

La escoria granulada de alto horno, es una adición mineral, que se caracteriza por una velocidad de reacción inicialmente más baja que la correspondiente al cemento portland. En consecuencia, los cementos con escoria presentan una reducción de la resistencia a edades tempranas y una resistencia similar o mayor a edades más avanzadas.

Para mitigar este inconveniente, que limita el uso de los cementos con elevado contenido de escoria granulada de alto horno, se puede aumentar la velocidad de reacción inicial de la escoria a partir del empleo de algún medio de activación. Así, se pueden obtener adecuadas resistencias iniciales con la *activación física* por el aumento de la finura de la adición; la *activación térmica*, por el incremento en la temperatura de curado; y la *activación química*, por la incorporación de hidróxidos alcalinos a la mezcla.

En la presente tesis se estudia la incidencia que tienen sobre la velocidad de reacción de la escoria granulada de alto horno y la evolución de la resistencia, la activación *física* y *térmica*, como así también su acción conjunta. Para este fin se elaboraron pastas de cemento con *contenidos medios (0-40 %)* y *altos de escoria (40-80 %)* y distintas relaciones *a/mc (0.30-0.50)*.

Los resultados demuestran que, los tiempos de reacción y el comportamiento mecánico desarrollado por las pastas elaboradas con contenidos medios o altos de escoria, serán función del efecto dilución, del efecto filler y de la aceleración de la reacción de la escoria ocasionada por el aumento en la temperatura de curado y/o la finura de sus partículas, como así de la relación *a/mc* que definirá el espacio disponible para alojar los productos de hidratación.

Abstract

The blast furnace slag is a mineral admixture, which is characterized by an initial reaction rate lower than the corresponding to portland cement. As a result, slag cements show a reduction of strength at early ages and similar or greater strength to later ages.

To mitigate this problem, which limits the use of cements with high content of blast furnace slag, the initial reaction rate of slag may be increased using different activation means. An adequate initial strength could be achieved by *physical activation* when increasing the fineness of the addition, by *thermal activation* when increasing the curing temperature, and by *chemical activation*, adding alkali hydroxide to the mix.

This thesis examines the influence of physical and thermal activation, as well as their joint action, on the early reaction rate of the granulated blast furnace slag and the evolution of strength. For this purpose cement pastes were prepared with media (0-40%) and high slag content (40-80%) and different w/ mc ratios (0.30 to 0.50).

The results show that reaction times and the mechanical behavior of paste with medium or high slag content, will be a function of the dilution effect, the filler effect and the acceleration of slag reaction caused by increase of curing temperature and/or reduction of its particles size; as well as w/cm ratio that defines the available space to hold the hydration products.

Contenido

Agradecimientos, x

Introducción, 1

- 1.- Objetivo general, 2
- 2.- Objetivos específicos, 2
- 3.- Estructura de la tesis, 2

Capítulo 1

Cementos con escoria granulada de alto horno, 4

- 1. Adiciones minerales, 4
 - 1.1. Las adiciones minerales y su empleo en cementos binarios, 4
 - 1.2. Efecto de la incorporación de adiciones minerales al cemento portland, 5
 - 1.3. Clasificación de las adiciones minerales, 6
- 2. Escoria granulada de alto horno, 6
 - 2.1. Definición, 7
 - 2.2. Origen, 7
 - 2.3. Producción de escoria granulada de alto horno, 8
 - 2.4. Composición química, 8
 - 2.5. Composición mineralógica, 9
 - 2.6. Mecanismo de hidratación de la escoria granulada de alto horno, 10
 - 2.7. Factores que afectan la reactividad de la escoria granulada de alto horno, 11
 - 2.7.1. Grado de vitrificación, 11
 - 2.7.2. Composición Química, 12
 - 2.7.3. Finura, 13
 - 2.8. Valorización de la reactividad de la escoria, 13
- 3. Cementos con/de escoria granulada de alto horno, 14
 - 3.1. Normalización de cementos con/de escoria, 15
 - 3.2. Mecanismo de hidratación del cemento portland con escoria de alto horno, 16
 - 3.3. Energía aparente de activación de los cementos con escoria, 17
- 4. Activación de los cementos con escoria granulada de alto horno, 18
 - 4.1. Activación térmica, 20
 - 4.2. Activación física, 21
 - 4.3. Activación química, 24

5. Consideraciones Finales, 26
6. Referencias, 27

Capítulo 2

Materiales y procedimientos empleados, 31

1. Introducción, 31
 2. Materiales, 32
 - 2.1. Cemento, 32
 - 2.2. Escoria granulada de alto horno, 33
 - 2.3. Agua, 35
 3. Cementos mezclas estudiados, 35
 4. Pastas de cemento mezcla estudiadas, 35
 5. Procedimientos de ensayos, 36
 - 5.1. Determinación de resistencia a compresión y flexión de las pastas estudiadas, 36
 - 5.2. Determinación del contenido de agua no evaporable, 36
 - 5.3. Determinación de compuestos de hidratación por DRX, 37
 - 5.4. Determinación del grado de hidratación de la escoria, 38
 - 5.5. Determinación de la energía de activación aparente, 38
 6. Diseño de experimentos utilizados para el análisis de las diferentes variables estudiadas, 39
 7. Referencias, 42
- Anexo, 43

Capítulo 3

Efecto de la relación a/mc sobre el desarrollo de la hidratación de pastas con escoria, 45

1. Introducción, 45
2. Diseño de experimentos, 46
3. Efecto sobre la resistencia, 47
 - 3.1. Resistencia a compresión, 47
 - 3.2. Resistencia a flexión, 49
4. Efectos sobre la hidratación, 51
 - 4.1. Contenido de agua no evaporable, 51
 - 4.2. Productos de hidratación, 53
5. Discusión de los resultados, 53
6. Conclusiones, 57
7. Referencias, 57

Capítulo 4

Influencia del tamaño de las partículas de la escoria sobre la hidratación inicial de los cementos mezclas, 59

1. Introducción, 59
2. Diseño de experimentos, 60

3. Efecto sobre la resistencia mecánica, 61
 - 3.1. Resistencia a compresión, 61
 - 3.2. Resistencia a flexión, 63
4. Efectos sobre la hidratación, 65
 - 4.1. Contenido de agua no evaporable, 65
 - 4.2. Evaluación de los tiempos de reacción de las pastas, 67
5. Discusión de los resultados, 68
6. Conclusiones, 69
7. Referencias, 70

Capítulo 5

Influencia de la temperatura de curado sobre la reactividad de la escoria, 71

1. Introducción, 71
2. Diseño de experimentos, 72
3. Efecto sobre la resistencia mecánica, 73
 - 3.1. Resistencia a compresión, 73
 - 3.2. Resistencia a flexión, 75
4. Efectos sobre la hidratación, 76
 - 4.1. Contenido de agua no evaporable, 76
 - 4.2. Productos de hidratación, 77
 - 4.3. Evaluación de los tiempos de reacción de las pastas, 78
5. Energía de activación aparente, 79
6. Discusión de los resultados, 80
7. Conclusiones, 83
8. Referencias, 83

Capítulo 6

Activación física y térmica de la escoria: Sinergia sobre la reactividad inicial en cementos con medio y alto contenido de adición, 85

1. Introducción, 85
2. Diseño de experimentos, 87
3. Efecto sobre la resistencia, 88
 - 3.1. Resistencia a compresión, 88
4. Efectos sobre la hidratación, 93
 - 4.1. Contenido de agua no evaporable, 93
5. Energía de Activación Aparente, 95
6. Valoración de los medios de activación seleccionados en pastas con contenidos variables de agua y adición, 97
7. Conclusiones, 100
8. Referencias, 101

Capítulo 7

Consideraciones Finales, 103

Capítulo 8

Referencias Generales y Normas, 106

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mis directores Ing. Fabián Irassar e Ing. Viviana Bonavetti por todo el conocimiento, colaboración y dedicación que me han brindado, en el transcurso del desarrollo de este trabajo de investigación.

A las autoridades de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, por posibilitar la realización del Magíster en Tecnología y Construcciones de Hormigón, permitiendo de esta manera perfeccionar mi formación académica.

A mis compañeros del Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires; a los Ingenieros Viviana Rahhal, Oscar Cabrera y Horacio Donza, por sus valiosas sugerencias y generosa contribución.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, por la colaboración ofrecida en la molienda de la escoria granulada de alto horno, facilitando el equipamiento necesario.

También a la empresa Loma Negra, por la buena disposición al proveer los materiales necesarios para esta investigación y su caracterización.

Por último, mi más sincero agradecimiento a mi familia, amigos y todas aquellas personas, que con su constante apoyo posibilitaron la concreción de este proyecto.

C. Cristina Castellano

Introducción

El concepto de desarrollo sostenible impone la obligación de satisfacer las necesidades de la presente generación sin producir desechos, polución y el derroche de los recursos y el medio ambiente, de tal forma que las futuras generaciones tengan la posibilidad de cubrir sus propias necesidades. El uso de adiciones minerales contribuye al desarrollo sostenible de la industria del cemento, por constituirse entre otras razones, en una alternativa para mitigar el impacto medio ambiental que produce la fabricación del mismo. En los últimos tiempos, los cementos presentan un incremento en el contenido de adiciones, que debido a la interacción de diversas variables se manifiesta una modificación en la hidratación y evolución de las propiedades a edades tempranas.

La escoria granulada de alto horno es una adición mineral, que su empleo como componente del cemento portland data más de 100 años. Permitiendo su incorporación la producción de cementos compuestos, donde el reemplazo varía desde bajos a altos porcentajes, determinando de esta manera distintos tipos de cementos con escoria.

En Alemania, Francia, Holanda y Bélgica, los cementos con hasta 65% de escoria se han usado desde el siglo XIX, sin embargo en Inglaterra, Australia y Estados Unidos su empleo se transformó en una práctica común después del año 1950. En Argentina, la Norma IRAM 50000 define dos tipos de cemento con escoria que permite hasta un 35 y 75 % de reemplazo respectivamente.

La escoria se caracteriza por una velocidad de reacción diferida en el tiempo, en consecuencia a primeras edades la evolución de la hidratación es muy baja, mientras que este parámetro aumenta a edades avanzadas. Razón, por la que estos cementos compuestos presentan una reducción de la resistencia a edades tempranas y una resistencia similar o más alta a edades más avanzadas.

Para minimizar este inconveniente, que limita el uso de los cementos con elevado contenido de escoria granulada de alto horno, se puede aumentar la velocidad de reacción de la escoria a partir del empleo de distintos medios de activación. Así, se pueden obtener adecuadas resistencias iniciales con la activación física, por el aumento en la finura de la adición, la

activación térmica, por el incremento en la temperatura de curado, y la activación química, por la incorporación de hidróxidos alcalinos a la mezcla.

1. - Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo de tesis es verificar la incidencia que tiene sobre la velocidad de reacción de la escoria granulada de alto horno la activación *física y térmica* de la escoria, como la acción conjunta de las mismas, en pastas de cemento con *contenido variable de escoria* y distintas relaciones *a/mc*. Analizando para este fin, la modificación de la cinética de la hidratación del cemento con contenido medio a alto de escoria y la influencia sobre el desarrollo de las propiedades mecánicas a distintas edades.

2.- Objetivos específicos

En base a este planteo se han diseñado los siguientes objetivos específicos:

Establecer la influencia de la relación *a/mc* sobre el la hidratación y las propiedades mecánicas de los cementos con distintos contenidos de reemplazo de escoria.

Estudiar la activación *física y térmica* de la escoria granulada de alto horno, en cementos con distintos contenidos de reemplazo, sobre la modificación de la cinética de la reacción y su influencia sobre las propiedades mecánicas de las pastas.

Analizar la incidencia de la acción conjunta de los medios de activación seleccionados, en pastas de cemento con 40 y 80 % de escoria y distintas relaciones *a/mc*, en función de las propiedades mecánicas desarrolladas por las pastas.

3.- Estructura de la tesis

La presente tesis consta de ocho capítulos generales. El capítulo 1 presenta una revisión bibliográfica de antecedentes del tema. De esta manera, describe la importancia actual de la utilización de adiciones minerales en la producción del cemento portland, focalizando especialmente el empleo de la escoria granulada de alto horno. Para esto se presenta un somero informe con respecto al origen, composición química y mineralógica, clasificación y características hidráulicas de la escoria, como así las especificaciones desarrolladas para su empleo como adición en el cemento portland. Posteriormente se realiza una breve reseña de los medios de activación que se pueden emplear para optimizar las características hidráulicas de la escoria.

El capítulo 2 describe la caracterización de los materiales utilizados, el diseño de las mezclas y las distintas técnicas de ensayos empleadas para evaluar la modificación de la cinética de la reacción y su influencia sobre los procesos de hidratación y las propiedades resistentes especialmente a primeras edades.

Del capítulo 3 al 6 se realiza el análisis y justificación de los resultados obtenidos de la evaluación de las diferentes variables que se desprenden del objetivo. Así el capítulo 3 estudia la influencia de la relación *a/mc* en pastas de cementos con *porcentaje variable de escoria*; en el capítulo 4 (*tamaño de las partículas de la escoria*) y capítulo 5 (*temperatura de curado*) el

efecto de la activación física y térmica en función de distintos *porcentajes de reemplazos*. El capítulo 6 estudia la acción conjunta de los medios de activación seleccionados (*física y térmica*) en pastas con *porcentaje variable de escoria* y distintas relaciones *a/mc*.

Por último, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones más importantes a las que se ha arribado de la temática abordada; y en el capítulo 8 se detallan las referencias generales del trabajo.

Cementos con escoria granulada de alto horno

1.- Adiciones Minerales

1.1.-Las adiciones minerales y su empleo en cementos binarios

El uso de los cementos binarios o mezclas, constituidos por una parte de cemento portland y una *adición mineral*, se intensifica a principios del siglo XX, como una propuesta tecnológica para prevenir la fisuración ocasionada por el calor de hidratación del hormigón, en la construcción de grandes presas. Desde antes de la Segunda Guerra Mundial, su producción fue importante en Europa y Japón debido a la poca capacidad de producción de los hornos de cemento, sumado a la escasez y al elevado costo del combustible. Luego de la Segunda Guerra Mundial, su empleo se intensificó con el fin de reconstruir Europa.

A partir de los años 1960, en algunos países comienza a disminuir la producción de tales cementos, pues los hornos estaban dotados de mayor capacidad de producción de clinker. Sin embargo, la crisis energética de los años 1970 impulsó nuevamente la elaboración de los cementos binarios [1]. Una muestra de ello fue el empleo en América del Norte de escoria granulada de alto horno como reemplazo parcial del clinker portland a partir del año 1975 [2].

Es conocido que, en condiciones normales, para la elaboración de una tonelada de clinker portland se requiere entre 1.5 y 1.6 toneladas de materiales naturales que deben ser calcinados a altas temperaturas (aproximadamente 1400 °C), ocasionando un gran consumo de recursos mineros no renovables y una seria erosión del terreno en las zonas de canteras. Además este proceso requiere de un alto consumo de energía, pues cerca del 2 % de la energía primaria global y 5 % de la energía industrial es consumida en la producción del cemento. Sumado a esto, se produce una importante emisión de CO_2 al ambiente, como consecuencia de la conversión en el horno del carbonato de calcio de la caliza en óxido de calcio y del uso de combustibles fósiles. En el inventario de emisiones, la producción de cemento representa aproximadamente un 5% de la emisión de CO_2 antropogénico global a nivel mundial [3].

Por otra parte, debido a la industrialización producida durante el siglo XX, grandes volúmenes de residuos sólidos son producidos anualmente por diversos sectores de la industria, convirtiéndose en un problema medioambiental su deposición final. Un ejemplo claro es la

industria del acero, donde las escorias representan el residuo mayoritario que genera la siderúrgica integral, considerando que se genera entre 300 a 600 kg de escoria por tonelada de arrabio que se produce [4].

En los últimos años, se han planteado políticas y acuerdos internacionales, como el convenio de Viena sobre la protección de la Capa de Ozono (1985), el protocolo de Montreal (1987), de Kyoto (1997) y la Cumbre de Johannesburgo (2002), que proponen un mayor aprovechamiento de los recursos no renovables, como así también la disminución del uso de energía, la deposición segura de residuos y el control de emisión de gases contaminantes.

Actualmente, con el fin de cumplir con las premisas impuestas, las empresas productoras de cemento han comenzado a implementar una serie de medidas que le permitan disminuir su impacto ambiental y transformar al cemento portland en un material con desarrollo sostenible. Con este objetivo de búsqueda de soluciones económicas, tecnológicas y fundamentalmente más amigables con el medio ambiente, durante la fabricación del cemento portland se ha generalizado el empleo de las adiciones minerales.

1.2.- Efecto de la incorporación de adiciones minerales al cemento portland

La incorporación de adiciones minerales al cemento portland produce efectos físicos y químicos sobre las reacciones de hidratación. Dentro de los primeros se encuentran el efecto de dilución y efecto filler; mientras que entre los segundos se encuadran las reacciones cementantes y puzolánicas. Dependiendo de la morfología, la mineralogía, el tamaño de las partículas y la cantidad de la adición incorporada; la cinética de hidratación de los cementos mezclas pueden modificarse, afectando tanto los parámetros resistentes como durables de los mismos [5].

Es conocido que el aumento de la proporción de adiciones en la elaboración del cemento portland, permite reducir la cantidad de clinker por tonelada de cemento, disminuir la emisión de CO_2 y consumir menor cantidad de recursos renovables. Así, el cemento elaborado con menor cantidad de clinker y mayor contenido de adición mineral se constituye en un material más sustentable.

En los últimos años, los cementos mezclas presentan un importante aumento en el contenido de adiciones que influye sobre la distribución de partículas y sobre la velocidad y naturaleza de las reacciones de hidratación. Estos factores, producen cambios en el progreso de la hidratación temprana del cemento, manifestando algunos de ellos un retraso en la ganancia de resistencia mecánica comparado con la registrada por el cemento sin adiciones. En efecto, se ha demostrado que la resistencia inicial del hormigón es afectada notoriamente cuando el cemento utilizado posee cantidades elevadas de adición mineral [6].

1.3.- Clasificación de las adiciones minerales

Las adiciones minerales que se incorporan al cemento portland, se pueden clasificar según su origen en: naturales y artificiales. Las adiciones naturales pueden requerir diversos procesos para ser utilizadas, tales como: trituración, molienda, clasificación y separación en distintos tamaños de partículas. Por su parte, las adiciones artificiales provienen de desechos de otras industrias y pueden o no requerir un proceso posterior para ser utilizadas como adiciones minerales al cemento.

Según el mecanismo de acción, las adiciones minerales se dividen en: puzolánicas (hidráulicamente activas), cementantes (hidráulicamente latentes), o inertes (hidráulicamente inactivas) [7].

2.- Escoria granulada de alto horno

La escoria granulada de alto horno es una adición mineral artificial hidráulicamente latente, que ha consolidado su empleo como reemplazo parcial del cemento portland, no sólo debido a cuestiones tecnológicas sino a las ventajas que la misma proporciona para transformar al cemento portland en un material sostenible: disminución parcial o total del volumen de residuos existentes (actualmente se generan 300 a 600 kg de escoria por tonelada de arrabio), valorización de residuos y materias primas secundarias mediante su empleo que contribuye con la conservación de recursos naturales (el empleo de escoria granulada de alto horno para la fabricación del cemento puede lograr reducir hasta 700 kg de clinker por cada tonelada de cemento portland fabricada), un ahorro energético (40.000.000 m³/año de consumo de gas natural y 48.000.000 kWh/año) [8]), como así también la reducción de emisiones a la atmósfera generada en la producción del cemento portland (el protocolo de Kyoto asume como meta que en el año 2050 sean emitidos 0.5 kg de CO₂ por kg de cemento) [9].

El uso de la escoria granulada de alto horno como ligante, se remonta a 1774, cuando Lorient en Francia produjo un mortero de escoria mezclada con cal. Los primeros cementos con escoria granulada fueron producidos en Alemania por Langen en 1863, quien propuso el sistema de granulación para facilitar el manipuleo de las escorias y descubrió que se mejoraba la actividad cementante. Las investigaciones realizadas por Michaelis, Prussing, Tetmayer, Prost, Feret, Green y Pasow, permitieron el uso de cementos con escoria por primera vez en 1865 en Alemania. En Francia, ya en 1889, se usaron para construir los túneles del metro de París [10].

En América del Norte, el empleo de esta adición no se difundió hasta 100 años después. Recién en 1976 en Canadá y en 1982 en Estados Unidos se comenzó a usar la escoria molida en la producción del cemento y a partir de entonces comenzó el desarrollo de las especificaciones para el uso de escoria molida [11].

En el mundo, en el año 2000 se producía aproximadamente 100 millones de toneladas de escoria de alto horno, sin embargo su utilización como adición al cemento portland era

relativamente bajo, pues en muchos países sólo una escasa proporción se disponía en forma granulada [12].

En Argentina, la producción se inició en octubre de 1945, cuando comenzó a producir el primer alto horno en la ciudad de Palpalá provincia de Jujuy. Desde esa fecha se dispone en el país de escoria de alto horno, siendo la producción total de arrabio en el año 2009, de 2.041.000 toneladas de las cuales 408.200 toneladas son de escoria de alto horno [13]; aunque su normalización no se produjo hasta 1968.

2.1.- Definición

La escoria granulada de alto horno puede definirse según las diferentes normas:

La norma IRAM 1667 (Argentina) define a la escoria de alto horno como un producto no metálico, constituido esencialmente por silicatos y aluminosilicatos de calcio y de otros elementos básicos, que se produce en un alto horno simultáneamente con el arrabio; y a la escoria granulada de alto horno como el material granular vítreo formado cuando la escoria de alto horno en estado líquido es enfriada bruscamente.

La norma ASTM C 595 (Estados Unidos) define a la escoria de alto horno como un material no metálico, constituido esencialmente de silicatos y aluminosilicatos de calcio que se desarrollan simultáneamente con el acero en el alto horno, y es granulada mediante el apagado del material fundido en agua o vapor y aire.

La definición de la norma EN 197-1 (Europa) es un poco más amplia, considerando que la escoria granulada de alto horno es un material hidráulico latente, es decir, que posee propiedades hidráulicas cuando se activa de manera adecuada; y que se obtiene por enfriamiento rápido de una escoria de composición adecuada, procedente de la fusión del mineral de hierro en un alto horno.

2.2.- Origen

Dentro de una fábrica siderúrgica integral, el alto horno es la instalación base para la obtención del arrabio, el cual constituye la materia prima para la fabricación del acero. El alto horno es un horno de cuba en el que se introduce un gas reductor a presión (generalmente CO_2) por la parte inferior, y una carga de materia constituida por minerales de hierro, coque y fundentes por la parte superior (tragante), separándose dos productos: el hierro y las impurezas con los fundentes (escoria primaria). La composición de ambos productos evoluciona hasta llegar a la parte baja del horno (crisol), formándose como productos finales el arrabio y la escoria. Ambos productos fluyen en estado líquido, a través de un orificio situado en la parte baja del crisol denominada piquera, a una especie de balsa, produciéndose la separación definitiva del arrabio y la escoria por diferencia de densidad [14]. La escoria que sale por la piquera del horno a una temperatura de 1500 °C, puede ser sometida a distintas técnicas de

enfriamiento, obteniéndose materiales con distintas características: escoria cristalizada, escoria vitrificada (granulada o peletizada) y escoria expandida [14].

2.3.- Producción de escoria granulada de alto horno

La escoria granulada de alto horno se obtiene por enfriamiento brusco de la escoria líquida, dejándola caer sobre un jet de agua fría, de forma que expanda y sirviendo a su vez el mismo líquido, como transporte hasta las balsas de decantación. Este proceso se denomina granulación, porque la escoria se dispersa en pequeñas partículas más o menos alveolares con aristas cortantes, obteniéndose un producto muy similar a la arena [15]. El proceso de granulación vitrifica la escoria, convirtiéndola en un sólido cuyos grupos de iones se ordenan de manera irregular, otorgando una alta reactividad. En su aspecto exterior esto se manifiesta por la angulosidad y friabilidad de las superficies de las partículas. Una vez producida la escoria granulada de alto horno, para su posterior empleo como adición mineral en la industria del cemento portland, la misma se debe secar y moler hasta obtener una finura similar a la del clinker portland.

La granulación con agua presenta algunas desventajas desde el punto de vista de la producción y el medio ambiente, ya que este proceso requiere de gran cantidad de agua a presión (3 m³/t de escoria). En la actualidad se ha desarrollado un equipo de granulación semi-seca, por el cual la escoria es pre-enfriada en agua y luego proyectada al aire con un tambor rotativo. Siendo el consumo de agua de 1 m³/t de escoria y resultando un producto de distinta molturabilidad y reducida humedad (< 10 %). Buena parte del agua se recicla, aún así otra se pierde por evaporación.

2.4.- Composición química

La composición química de la escoria puede variar, dependiendo de la naturaleza del mineral, la composición del material calcáreo usado como fundente, como así de las cenizas del coque empleado como combustible y del tipo de metal con que se produce. Estas variaciones afectan los contenidos relativos de los cuatro mayores componentes: cal (*CaO*), sílice (*SiO₂*), alúmina (*Al₂O₃*) y magnesia (*MgO*) y también de los componentes menores como los óxidos de hierro (*Fe₂O₃*), manganeso (*MnO*) y de azufre (*SO₃*) [16]. En general, el 95% del total de óxidos presentes en la escoria lo constituyen óxidos de silicio, aluminio, calcio y magnesio [17].

En la Tabla 1.1 se exponen los rangos de valores de los análisis químicos realizados a varias escorias de alto horno, de diversos tipos y procedencia. En general, el contenido de *CaO* varía del 34 al 43 %, la sílice del 33 al 37 %, la alúmina del 8 al 16 %, la magnesia del 5 al 14 %, el azufre del 0.9 al 2.0 %, y los óxidos de hierro y manganeso del 0.3 al 2.0 %, excepto en el caso especial de la producción de ferro - manganeso, donde el contenido de óxido de manganeso de la escoria puede ser superior.

Actualmente, la homogeneidad de la carga, como así la regularidad del funcionamiento de los altos hornos, han contribuido a que las variaciones de la composición química de la escoria

sean mínimas, lo que resulta muy conveniente para que la misma mantenga las características hidráulicas, requisito fundamental para poder ser utilizada como adición mineral de reemplazo del clinker portland.

Por otra parte, dependiendo de la relación entre los óxidos de calcio ($C = CaO$) y de silicio ($S = SiO_2$) las escorias clasifican en ácidas y básicas.

El índice de hidraulicidad se define como la relación C/S ; las escorias con índice de hidraulicidad mayor a uno ($C/S > 1$) son denominadas básicas, mientras que aquellas que presentan un índice menor a uno ($C/S < 1$) son denominadas ácidas. En general, las escorias utilizadas como reemplazo del clinker portland son las escorias básicas.

2.5.- Composición mineralógica

La composición mineralógica de la escoria depende de la composición química y del proceso de enfriamiento que determina el contenido de material vítreo y cristalino. Los compuestos cristalinos que se encuentran en la escoria, son principalmente: una serie de solución sólida de melilita con akermanita (C_2MS_2) y gehlenita (C_2AS), y en pequeña cantidad monticelita (CMS), diopside (CMS_2), merwinita (C_3MS_2) y otros compuestos [18]. Estos minerales cristalinos son considerados generalmente inertes cuando son mezclados con agua, debido a la coordinación regular de los átomos en su estructura cristalina.

El propósito del enfriamiento rápido en el proceso de granulación es el de prevenir la cristalización y permitir que la escoria solidifique en forma vítrea. De esta manera, los grupos de iones del compuesto SiO_2 se ordenan de manera irregular, quedando en estado latente otorgando una reactividad potencial. Al conservar su calor de cristalización, la escoria granulada de alto horno tiene una hidraulicidad latente que permite formar, en contacto con el agua, una serie de productos hidratados y estables frente a la acción del agua.

Tabla 1.1: Composición química porcentual de escorias de alto horno [16].

Origen	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	S
UK	40	35	16	6	0.8	0.6	1.7
Canadá	40	37	8	10	1.2	0.7	2.0
Francia	43	35	12	8	2.0	0.5	0.9
Alemania	42	35	12	7	0.3	0.8	1.6
Japón	43	34	16	5	0.5	0.6	0.9
Rusia	39	34	14	9	1.3	1.1	1.1
Sudáfrica	34	33	16	14	1.7	0.5	1.0
USA	41	34	10	11	0.8	0.5	1.3

Por último, considerando que la escoria de alto horno se extrae de la colada a una temperatura de 1500 °C, se descarta la presencia de materia orgánica.

2.6.- Mecanismo de hidratación de la escoria granulada de alto horno

Diversas teorías explican el proceso de hidratación de la escoria granulada de alto horno. Dáns *et al.* [11] sostienen que la hidratación de la escoria se inicia inmediatamente al entrar en contacto la misma con el agua, produciendo la liberación del CaO a la superficie de los granos de escoria y la reacción del agua con el remanente de los óxidos de aluminio y silicio, forman un gel impermeable que rodea el grano. Esta cobertura actúa como inhibidor de una hidratación posterior, pero se disuelve con el agregado de CaO . Este mecanismo fue confirmado por Kondo y Ueda [11], para materiales vítreos de composición C_2AS donde se encontraron coberturas con espesores de 0.2 μm sobre la superficie de la escoria vítrea.

Por otra parte, la velocidad de hidratación de la escoria granulada de alto horno es muy lenta, de tal manera que puede ser acelerada mediante la incorporación de activadores. En general, el rol de los agentes activadores ha sido investigado en términos de la disolución de los constituyentes de la escoria granulada de alto horno. Estos activadores aumentan el pH de la fase acuosa por encima de 12, produciendo en consecuencia la aceleración de la disolución de los componentes de la escoria.

Los activadores básicos más comunes utilizados son el cemento portland, los álcalis, el yeso, y la cal, entre otros. En este sentido, el yeso acelera la hidratación pero es el menos efectivo de los activadores si no está en presencia del hidróxido de calcio (CH); mientras que desde el punto de vista práctico, el cemento portland es el más utilizado dado su generalizado empleo. A menudo, se asume que cuando se usa cemento portland, la activación viene dada por la liberación de CH cuando el cemento portland se hidrata. Sin embargo, Nurse [11] mencionó que hay diferencias entre la activación de la cal y el cemento portland y la importancia de la activación requerida para una óptima resistencia depende de la composición de la escoria. En contraste, Kruger [11] sugirió que la reacción de la hidratación de la escoria activada con cal hidratada y cemento portland son similares.

Sersale [19] sostiene que la hidratación de la escoria requiere de la rotura de los enlaces de los óxidos componentes y la disolución de la estructura tridimensional vítrea. Altos valores de pH destruyen fácilmente estos enlaces y promueven la reacción. Así, la acción de activadores como el óxido de calcio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio producen la rotura de los enlaces $Si-O$ y $Al-O$, permitiendo la disolución de los iones de Si y Al mediante la precipitación de silicato de calcio de baja solubilidad, aluminato de calcio y aluminato de magnesio hidratados, debido al incremento de la concentración de iones de la fase líquida. En presencia de yeso, la concentración de iones de Ca y Al se reduce, a causa de la formación de ettringita. Cuando el pH de la fase líquida alcanza el valor de 12, la ettringita es estable y la hidratación de la escoria se acelera. De esta manera, para activar la hidratación de la escoria, es necesario suministrar suficientes hidróxidos para obtener un pH alto, y así poder romper la red vítrea y

estabilizar la neo-formación de ettringita, juntamente con yeso y alúmina para la formación posterior de ettringita.

En síntesis, la escoria granulada de alto horno es una adición mineral cementante. Esto es, sus partículas fraguan y endurecen cuando se muelen finamente y se mezclan con una pequeña cantidad de agua. Sin embargo la capa rica en sílice que se forma en la superficie del grano impide una futura hidratación. No obstante, las reacciones pueden continuar si el medio tiene un pH suficientemente alto, el cual se puede alcanzar con el suministro de activadores como los álcalis entre otros. Ante el ataque de álcalis, la escoria rompe su estructura vítrea y permite la precipitación de nuevos productos [20]. Debido a esto, el pH de la solución del activador posee un papel fundamental inicialmente en la disolución de la escoria para formar compuestos de hidratación. Como resultado de la reacción entre el anión o grupo anión de la sustancia activada y el Ca^{+2} que proviene de la superficie de la escoria [21].

Nurse y Taylor [22] examinaron los productos resultantes de la hidratación de pastas de cemento portland con escoria, identificando una fase semejante al silicato de calcio hidratado (*CSH*), la ettringita y un aluminato cálcico hidratado hexagonal o una solución sólida con monosulfoaluminato tetracálcico hidratado. El *CSH* se caracteriza por tener una relación *C/S* igual a 1.0. Esta relación es menor que la correspondiente al *CSH* obtenido de la hidratación del clinker portland, cuya relación varía entre 1.5-2.0 [23].

En concordancia, Chen y Brouwers [23] en pastas de cemento con escoria identificaron los productos de hidratación como *CSH*, ettringita, hidróxido de calcio, aluminato tetracálcico hidratado y una fase similar a hidrotalcita.

2.7.- Factores que afectan la reactividad de la escoria granulada de alto horno

Las revisiones de los factores que influyen sobre la hidraulicidad de la escoria fueron dadas por Keil, Kramer, Schröder, Satarin y Smolczyk [11,24]. Las variables que más influyentes en la reactividad de este material son el grado de vitrificación, la composición química y la composición mineralógica.

2.7.1.- Grado de vitrificación

La reactividad de la escoria granulada de alto horno está asociada con la estructura vítrea de la misma [25]. Siendo el contenido de fase vítrea la variable de mayor influencia en la performance hidráulica a desarrollar por la misma.

Escalante *et al.* [26] obtuvieron para una edad de 180 días, que el 40 % de la escoria ha reaccionado en pastas de cemento con 30 % de reemplazo de escoria con un 97 % de fase vítrea; mientras que para iguales condiciones la escoria con menor fracción vítrea (53.5 %) sólo alcanza el 18 % de adición reaccionada.

Sin embargo, la bibliografía indica que no existe un contenido de fase vítrea mínimo para asegurar una adecuada hidraulicidad. Demoulian *et al.* [27] sostienen que el contenido debe ser mayor al 70 %, mientras que para Schwiete [28] un contenido aceptable es aquel mayor a 40 %. Algunas normativas de escoria granulada de alto horno especifican este contenido, como la norma IRAM 1667 [14] y la British Standard (BS 6699) que determinan un contenido mínimo de fase vítrea del 90 % [25].

El grado de vitrificación obtenido durante el enfriamiento depende de varios factores, como la viscosidad y la tasa de enfriamiento durante el apagado [29] y por otra parte, la composición química de la escoria [11]. Los dos primeros factores son independientes y determinan en forma directa el período de enfriamiento suficiente para prevenir la formación de cristales.

2.7.2.- Composición Química

El grado de vitrificación es preponderante en la reactividad de la escoria, sin embargo la composición química es también una propiedad influyente, ya que afecta la solubilidad y la reactividad de la fase vítrea durante la hidratación [16]. Varios autores [25,30] han definido distintos índices para determinar la reactividad potencial en función de la composición química de la escoria granulada de alto horno.

Shi *et al.* [25] clasifican estos índices en tres tipos.

- Los de Tipo I se formulan sobre la base de su mayor componente (SiO_2); siendo $K = (CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2$ el más usado en muchos países como criterio de calidad de la escoria granulada de alto horno. La norma IRAM 1667, como la norma ASTM y europea requieren un $K > 1.0$, mientras que las normas japonesas proponen un $K > 1.4$.
- El segundo tipo de índice (Tipo II) incluye el efecto de algunos componentes menores, donde $K = (CaO+MgO+Al_2O_3)/(SiO_2+MnO+TiO_2)$ es utilizado en las normas chinas requiriendo un valor mayor a 1.2.
- Los índice tipo III son los que tienen en cuenta el efecto adverso del Al_2O_3 , como $K = (CaO+MgO)/(SiO_2 + 0.5 Al_2O_3)$ [25].

Según, Smolczyk [11], las escorias ácidas ($C/S < 1$) son reactivas con bajo contenido de óxido de calcio y son compensadas con un incremento de óxido de magnesio y óxido de aluminio. El estudio de escorias con contenidos superiores al 20 % de óxido de magnesio mostró una inhibición de la hidratación a primeras edades, quedando este comportamiento sin efecto para las propiedades a edades tardías [31], mientras que escorias con altos contenidos de óxido de aluminio presentan una rápida hidratación y la formación de productos de hidratación con elevado contenido de aluminio (CAH_x) [16].

De esta manera, la actividad hidráulica de la escoria se incrementa con el contenido de óxido de calcio, de óxido de aluminio y con elevados contenidos de óxido de magnesio; mientras que decrece con el contenido de óxido de silicio (ver ecuaciones 1.1 y 1.2).

La disminución de la reactividad de la escoria producida por el óxido de magnesio, algunos autores [16,31] la atribuyen a que, las escorias con un contenido de hasta 7.5 % en peso de MgO , presentan un ordenamiento en la red de átomos dado por la ubicación del Mg , que estabiliza la fase vítrea de la escoria lo que genera la reducción de la actividad hidráulica.

2.7.3.- Finura

Considerando que la hidratación comienza sobre la superficie de las partículas de la escoria, el área superficial de la misma compone el material latente para la hidratación inicial. De este modo la velocidad y el grado de hidratación que podrá alcanzar, dependen entre otras razones de la distribución del tamaño de las partículas.

Un aumento en la finura de la escoria produce un incremento en la velocidad de reacción, y en consecuencia en el desarrollo de la resistencia mecánica del cemento mezcla que compone. Wang *et al.* [32] han concluido que escorias con finuras Blaine de hasta 400 m²/kg presentan una contribución apreciable al desarrollo de la resistencia luego de los 28 días; mientras que escorias con finuras superiores a los 600 m²/kg este aporte se observa a edades tempranas, entre los 3 y 7 días. Sin embargo, una mayor finura implica un mayor consumo de energía, por lo cual se busca generalmente una solución de compromiso [16]. En este sentido Pal *et al.* [33], sugieren que no sólo su limitación en la práctica es por razones económicas, sino también por las deformaciones tempranas que presentan las pastas. Contrariamente, las investigaciones realizadas por Swamy [34] muestran que el incremento de la finura de la escoria granulada de alto horno de dos a tres veces a la que presenta el clinker portland, permite garantizar beneficios sobre propiedades como exudación, tiempo de fraguado, calor de hidratación, alta resistencia y excelente durabilidad.

Usualmente, la finura de la escoria es mayor de la que presenta el cemento portland y se encuentran entre 380 y 500 m²/kg, dependiendo de características propias de las diferentes escorias [33].

2.8.- Valorización de la reactividad de la escoria

A través de la bibliografía se puede destacar que existen diversos criterios para cuantificar la reactividad de la escoria, quedando determinados de esta manera diferentes índices de reactividad.

La norma ASTM C 989 clasifica a la escoria según su reactividad en tres grados 80, 100 y 120, basados en el índice de Actividad de la Escoria (*SAI*), siendo el mismo determinado por la relación de la resistencia a compresión promedio determinada a 7 y 28 días, en cubos de morteros de cemento con 50 % de escoria y cubos de morteros de cemento portland de referencia. Considerando que la determinación del *SAI* es afectado por el cemento portland de referencia, se especifica el contenido total de álcalis entre 0.6-0.9 % y la resistencia a compresión a 28 días. Cabe destacarse, que el *SAI* no representa la actividad hidráulica propia

de la escoria sino que refleja el comportamiento de la dupla cemento-escoria, teniendo en cuenta que el cemento portland es su activador.

La norma IRAM 1667 determina que el Índice Hidráulico Principal (I_h) debe ser mayor a 0.70 y lo calcula como la relación de la resistencia a compresión a 28 días, de tres de series de morteros. Los morteros A con una mezcla 66.5 % de clinker portland, 3.5 % de yeso y 30 % de escoria, los morteros B con 95 % de clinker portland y 5% de yeso y los morteros C con 66.5 % de clinker portland, 3.5 % de yeso y 30 % de arena molida.

Keil [24] define un Índice de Hidraulicidad (HI 70/30) de la escoria, el cual es determinado por la relación de resistencias a la compresión entre muestras con un 70 % de escoria / 30 % de cemento portland, y muestras de 70 % de filler / 30 % de cemento portland, siendo todas evaluadas a una misma edad. Este índice alcanza valores dentro de un rango amplio, en comparación con la ASTM C 989, que va desde 0 a 100.

Pal *et al.* [33] consideran que la reactividad de la escoria granulada de alto horno es función del grado de vitrificación, la composición química, la composición mineralógica y la finura de la adición, como así también de los activadores empleados. De esta manera, formularon distintas ecuaciones relacionando todos estos factores para determinar el Índice Hidráulico (HI) a 7 y 28 días. Los resultados obtenidos a través de estas ecuaciones presentan un coeficiente de correlación superior a 0.90.

$$HI\ 7 = - 46.991 + 4.589 (CaO) - 5.733 (SiO_2) + 4.562 (Al_2O_3) + 2.93 (MgO) + 0.633 (\% \text{amorfo}) + 3.5(\text{Blaine}) \quad (\text{ec. 1.1})$$

$$HI\ 28 = - 36.908 + 3.112 (CaO) - 3.909 (SiO_2) + 2.899 (Al_2O_3) + 2.452 (MgO) + 0.966 (\% \text{amorfo}) + 12.5(\text{Blaine}) \quad (\text{ec. 1.2})$$

En consecuencia, la estimación de la reactividad de la escoria a partir del Índice Hidráulico, se logra a partir de características físicas y químicas de la escoria; mientras que su cuantificación a través de los índices SAI , I_h o HI 70/30 se realiza evaluando el comportamiento de la resistencia a la compresión de morteros con escoria.

3.- Cementos con / de escoria granulada de alto horno

Como fue presentado previamente, la utilización de la escoria granulada de alto horno en la producción del cemento se ha consolidado desde inicios del siglo pasado, en virtud a las propiedades físicas y químicas que presenta esta adición mineral [35]. La mayoría de los cementos de escoria de alto horno normalizados en el mundo permiten hasta 60 ó 80 % de adición, no obstante en la práctica los cementos comerciales raramente exceden el 50 % [1]. Japón, China, Alemania, USA y Francia son los mayores productores de escoria de alto horno y, tanto la industria del cemento como la del hormigón consumen aproximadamente en los principales países del mundo de 1/3 a 2/3 del total de la escoria producida [12].

En general, la incorporación al cemento portland de contenidos medios y altos de escoria (> 40%) produce un aumento en el tiempo de fraguado y la trabajabilidad y una disminución de

la exudación, del calor de hidratación y de la resistencia inicial, mientras que la resistencia a edades avanzadas puede ser similar o mayor a la registrada por el cemento portland sin adición. Además, puede aumentar el riesgo de fisuración por contracción plástica del hormigón, es más sensible a la interrupción temprana del curado, presenta mayor contracción por secado, deformación por creep y profundidad de carbonatación. Por último, frente a un curado adecuado, la escoria mejora la interfase matriz-agregado y la adherencia acero-hormigón, reduce la permeabilidad al agua y la difusión de iones cloruro, mejora el comportamiento del hormigón frente al agua de mar y al ataque por sulfatos. El empleo de un alto volumen de escoria reduce la expansión del hormigón frente a la reacción álcali-sílice [36].

3.1.- Normalización de cementos con/de escoria

Debidos a los beneficios tecnológicos, económicos y ecológicos, comentados previamente, los cementos con escoria granulada de alto horno han sido normalizados en todo el mundo.

En nuestro país, el desarrollo de especificaciones para su empleo data desde 1968. En este año entra en vigencia la norma IRAM 1665 (Cemento portland de escoria de alto horno y cemento portland puzolánico. Método de determinación del calor de hidratación.), que luego fue reemplazada en 1983 por la norma IRAM 1617, mientras que en 1970 lo hace la norma IRAM 1655 (“Escoria granulada de alto horno. Métodos de ensayos”) modificada en 1982 y vigente hasta la fecha. Desde el año 1971 está vigente la norma IRAM 1667 (“Escoria granulada de alto horno para cemento”), la cual fue revisada en 1990.

En 1989 y 1990, se aprueban las normas IRAM 1636 (“Cemento portland con escoria de alto horno”) y norma IRAM 1630 (“Cemento de escoria de alto horno”) respectivamente; siendo estas dos últimas reemplazadas por la norma IRAM 50000 del año 2000.

Actualmente en Argentina, la Norma IRAM 50000:2008, define dos tipos de cemento con incorporación de escoria. El cemento Portland con escoria (*CPE*) con un contenido de escoria comprendido entre 11 a 35 % en peso total, y el cemento de Alto Horno (*CAH*) con un contenido de escoria comprendido entre 35 y 75 % en peso total.

En otros países latinoamericanos como: Brasil, el cemento Portland con escoria de alto horno (35 a 70 %) se encuentra especificado en la norma EB 208/NBR 5735. En Chile la norma NCh 148 define dos tipos de cementos con escoria; el cemento portland siderúrgico (30 % de reemplazo) y el cemento siderúrgico (30 a 75 %). En México, la norma NMX-C-414-ONNCCE 2004 especifica que el cemento portland con escoria granulada de alto horno (*CPEG*) puede contener entre 6 y 60 % de escoria, mientras para el cemento con escoria de alto horno (*CEG*) este contenido está comprendido entre 61 y 80 %.

En la Unión Europea, los distintos tipos de cementos se especifican en la norma EN 197-1:2000, la cual determina la composición, especificaciones y criterios de conformidad. Esta norma define dos tipos de cemento con escoria, los cuales se subdividen según el contenido creciente de reemplazo en *A*, *B* y *C*. *CEM II* - Cemento portland con escoria de alto horno: en el

cual se identifica como *CEM II /A-S* aquellos que incorporan entre 6 a 20 % de escoria y *CEM II /B-S* que adiciona entre 21 a 35 %, y *CEM III* – Cemento con escorias de alto horno: el mismo se lo define como *CEM III/A* cuyo porcentaje es de 36 a 65 % de escoria, *CEM III/B* de 66 a 80 % y *CEM III/C* de 81 a 95 % de escoria.

En los Estados Unidos, la norma ASTM C-595, establece tres tipos de cementos con escoria, a partir de las siguientes definiciones: Tipo *IS* – Cemento Portland de escoria de alto horno: El mismo consiste en una mezcla uniforme de cemento Portland y escoria de alto horno producida por molienda conjunta, o bien por mezcla de cemento Portland y escoria granulada de alto horno finamente molida, ó una combinación de ambos; en el cual la incorporación de escoria es de 25 a 70 %. Tipo *I (SM)* – Cemento Portland modificado con escoria: En el cual la incorporación de escoria es menor a 25 %. Tipo *S* – Cemento de escoria: El mismo es un cemento hidráulico que consiste en una mezcla uniforme de escoria granulada de alto horno y cemento portland, en el cual el porcentaje de escoria es al menos de 70 %.

3.2.- Mecanismo de hidratación del cemento portland con escoria de alto horno

El principal compuesto que se forma durante la hidratación de la escoria en combinación con cemento portland y agua es el *CSH* [37]. Si se visualizan las composiciones de un clinker portland promedio y una escoria de alto horno promedio en un diagrama de fases $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (Figura 1.1), se puede notar la proximidad de los campos característicos de los mismos [16].

El cemento portland consiste principalmente en C_2S y C_3S que al hidratarse forman un gel *CSH* proveedor de la resistencia y la durabilidad de los cementos portland. La escoria se encuentra más en el campo de C_3S_2 . Ludwig [11], al igual que Regourd y Uchikawa [30] encontraron que los productos de hidratación del cemento portland con escoria eran los mismos que para el cemento portland, excepto que, para altos contenidos de escoria (60 % de reemplazo) se encontraron menores cantidades de hidróxido de calcio y $C_4(A,F)H_{13}$.

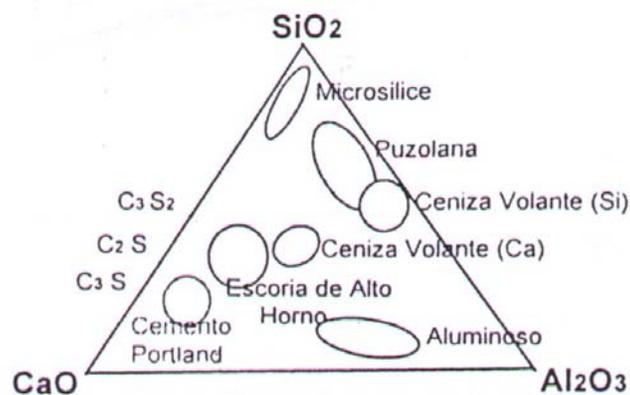


Figura 1.1: Sistema $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ [16].

La lentitud de la hidratación de la escoria influye en la tasa de hidratación de los cementos con escoria granulada de alto horno [38]. En presencia del clinker portland, la reacción presenta dos estados; durante la hidratación temprana, la escoria reacciona con los hidróxidos alcalinos, y la reacción siguiente es predominante con el CH [36]. Como resultado de estas reacciones, disminuye la porosidad capilar y el contenido de C , generando una microestructura más densa del CSH .

La activación de la escoria con el cemento portland también depende de la composición mineralógica del cemento; así cementos portland con altos contenidos de C_3S presentan un buen desempeño como estimulador.

Frigione y Sersale [39], encontraron que uno de los factores de mayor preponderancia en la hidratación de cementos de escoria granulada de alto horno con reemplazos de 30, 50 y 70 % de adición, es el contenido de álcalis del cemento. Altos niveles de álcalis retardan la hidratación inicial del cemento portland y, en contrapartida aceleran la hidratación de los componentes de la escoria.

Por último, si las características físicas y químicas de la escoria se mantienen constantes y las condiciones de curado no se modifican, la cantidad de escoria que podrá hidratarse dependerá de la relación agua/material cementante (a/mc) y en consecuencia del espacio disponible para su reacción. De esta manera, la velocidad de reacción de la escoria decrece marcadamente con la disminución de la relación a/mc , efecto generado por la limitación del espacio disponible y con el incremento del porcentaje de reemplazo [40].

3.3.- Energía aparente de activación de los cementos con escoria

La energía de activación describe la influencia de la temperatura y el tiempo sobre la cinética de algunos procesos físicos y químicos [41]. La ecuación de Arrhenius proporciona la base cuantitativa de la relación entre la energía de activación y la velocidad a la que se produce la reacción, marcando la influencia de la temperatura en una reacción química.

En este sentido, el proceso de hidratación del cemento portland involucra una serie de reacciones químicas entre los compuestos del mismo, siendo estas reacciones exotérmicas. La hidratación del cemento es un proceso que prospera con el paso del tiempo en presencia de agua, donde la velocidad de hidratación presenta una tasa elevada en las primeras edades, que decrece con el tiempo y que puede, bajo ciertas condiciones, llegar a detenerse.

Varios autores [42,43], a partir de los valores de energía aparente de activación obtenidos en los cementos con escoria granulada de alto horno y los cementos portland sin adición, justifican las diferencias de la cinética de la reacción de los mismos.

En este sentido, Roy e Idorn [42] propusieron que la misma puede ser determinada de acuerdo a la fórmula de Arrhenius:

$$K_t = A e^{(-E_a/R T)} \quad (\text{ec.1.3})$$

donde: K_t es la tasa de la velocidad de la reacción (1/h), A una constante, E_a es la energía aparente de activación (J/mol), T la temperatura (K) y R es la constante universal de los gases (8.314 J/Kmol). Según los autores, los cementos con un 70 % de reemplazo de escoria requieren una mayor energía de activación (60 J/mol) que el cemento portland (34 J/mol) [44]. Razón por la cual, el aumento de la temperatura de curado genera un incremento en la tasa de hidratación de las reacciones a primeras edades de los cementos con escoria [28].

Por otra parte, Carino *et al.* [45] cuantificaron el efecto combinado del tiempo y la temperatura de curado sobre el desarrollo de resistencia de las pastas a través del concepto de madurez. En este sentido, basándose en la ecuación sugerida por Knudsen [46], consideran que la madurez de la muestra puede ser evaluada a partir de determinar la variación de la tasa de la velocidad de reacción (K_t) con la temperatura de curado. Asumiendo que la resistencia-edad de los cementos estudiados, puede relacionarse con la ecuación hiperbólica 1.2 a cada temperatura:

$$S = \frac{S_u K_t (t - t_0)}{I + K_t (t - t_0)} \quad (\text{ec. 1.4})$$

donde: S es la resistencia al tiempo t , S_u es la resistencia última, K_t la tasa de velocidad de reacción y t_0 el tiempo final de desarrollo de resistencia. Así, el desarrollo de la hidratación de las pastas se puede determinar a partir del tiempo necesario para lograr el 50 % de la reacción (t_{50}) para cada temperatura de curado, siendo este tiempo el recíproco de K_t ($t_{50}=1/K_t$) [47].

4.-Activación de los cementos con escoria granulada de alto horno

El desarrollo de resistencia de un cemento con medio o alto contenido de escoria (> 40 %) depende del efecto dilución, del efecto filler y de la reacción de la adición. Cuando las partículas de escoria son molidas finamente se dispersan dentro de la matriz produciendo un gran número de sitios de nucleación para la precipitación de los productos de hidratación del cemento portland, acelerando su reacción inicial [48]. Sin embargo, este efecto físico no puede compensar al efecto de dilución y estos cementos mezclas registran bajas a muy bajas resistencias iniciales [49]. Con el transcurso de la reacción de la adición decrece la porosidad capilar produciendo una matriz más densa y homogénea. Complementariamente, decrece el contenido de CH y se reduce el efecto pared en la zona de transición entre la matriz y el agregado, densificando la microestructura y aumentando las propiedades mecánicas y durables del hormigón que forman parte [50].

La Figura 1.2 muestra los parámetros y factores que modifican la reactividad de la escoria granulada de alto horno. Escalante *et al.* [27] han determinado que la reactividad de las pastas de cementos con escoria se incrementa con el aumento de la relación a/mc , la temperatura de curado, la fracción vítrea y finura de la escoria; como así también cuando disminuye el porcentaje adicionado de escoria.

El empleo de una escoria de alta reactividad (grado 120, ASTM C989) produce una disminución de resistencia a las primeras edades (1 y 3 días), y posteriormente un incremento de esta propiedad (Figura 1.3). Si la escoria tiene una reactividad media (grado 100), se registra una disminución de la resistencia hasta los 21 días e igual o mayor resistencia a edades avanzadas. En tanto que si la escoria presenta una baja reactividad (grado 80) se registra una resistencia menor que la obtenidas por el cemento portland a todas las edades [36].

En los cementos mezcla, la escoria que se emplea tiene una superficie específica Blaine de 380 a 500 m²/kg, en consecuencia la reacción inicial de la misma es relativamente lenta, razón por la cual la ganancia de resistencia es diferida en el tiempo. Hasta los 3 días presenta una muy baja contribución con la resistencia; alguna contribución entre los 3 y 14 días y una contribución considerablemente mayor a edades posteriores [36].

Uno de los argumentos que en la práctica limita el uso de los cementos con elevado contenido de escoria es su baja resistencia inicial.

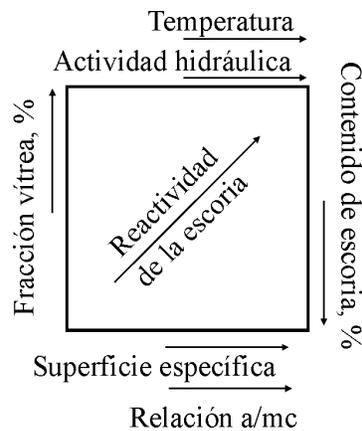


Figura 1.2: Representación de los efectos de las condiciones de hidratación y características de la escoria granulada de alto horno que modifican su reactividad [27].

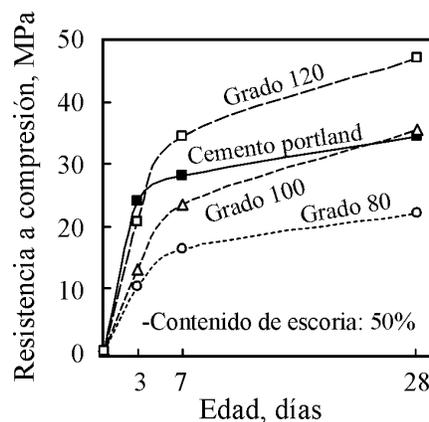


Figura 1.3: Resistencia a compresión de morteros con escorias de distinta reactividad ASTM C989 [36].

Sin embargo, este hecho puede minimizarse a partir del aumento de la velocidad de reacción de la escoria a través de su activación: térmica, dada por aumento de la temperatura de curado [51]; física, por aumento de la finura de la adición [49] o química, por la incorporación de hidróxidos alcalinos a la mezcla [26] ($NaOH$, Na_2CO_3 , $Na_2 nSiO_2$, Na_2SO_4 entre otros).

4.1.- Activación térmica

La temperatura de curado modifica la velocidad de hidratación del cemento y de la escoria, y en consecuencia esto tiene un efecto directo sobre la resistencia desarrollada por el cemento mezcla.

El curado a alta temperatura acelera la ganancia de resistencia de la escoria, debido a que otorga la energía de activación necesaria para iniciar la reacción. El incremento de la solubilidad de los hidróxidos alcalinos dado por la temperatura aumenta el pH del sistema y se acelera la reacción inicial de la escoria [36].

En este sentido, Escalante *et al.* [27, 52] coinciden en que la reactividad y la resistencia de las pastas con escoria se incrementan con la temperatura de curado. Así, pastas de cemento con 50 % de escoria y relaciones a/mc 0.35-0.50 hidratadas a temperaturas de 10, 30 y 50 °C, han registrado al cabo de los 28 días un porcentaje de escoria reaccionada entre 15 y 30 % (Figura 1.4). La resistencia obtenida en pasta de cemento portland con 60 % de escoria, también se modifica con la temperatura de curado (Figura 1.5), pues cuando la temperatura de curado es 10 °C se obtiene una baja resistencia debido a la menor cantidad de escoria que ha reaccionado. Cuando la temperatura de curado es 30 °C se registra la mayor resistencia, la cual es atribuida no sólo a la mayor cantidad de escoria reaccionada, sino también a una microestructura de los productos de hidratación más densa [53].

A su vez, Escalante *et al.* [54] notaron que la velocidad de hidratación de la escoria es dependiente de la temperatura de curado. A primeras edades, cuando la temperatura de curado es de 10 °C los granos de escoria reaccionan parcialmente, mientras que cuando la temperatura de curado es de 60 °C los granos de escoria muestran una hidratación total.

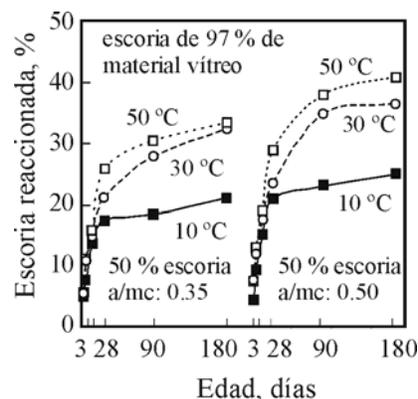


Figura 1.4: Contenido de escoria reaccionada en función de la edad a diferentes temperaturas [27].

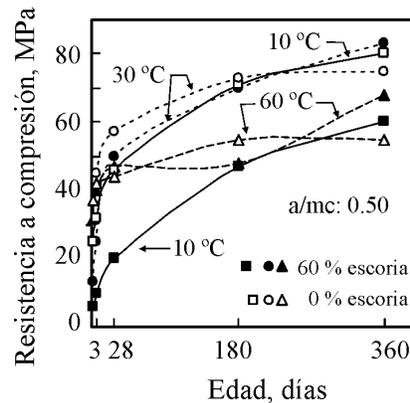


Figura 1.5: Comparación entre la resistencia a compresión entre pastas de cemento portland y cemento con 60% escoria hidratadas a diferentes temperaturas [53].

Este comportamiento es relacionado con el mecanismo que gobierna la reacción para cada una de las temperaturas estudiadas a primeras edades; considerando que a 10 °C el mecanismo que predomina es de disolución y precipitación en la hidratación del cemento con escoria, mientras que para una temperatura de curado de 60 °C se alcanza a desarrollar el período de difusión, de tal forma que, a primeras edades y para una temperatura de curado de 60 °C, las reacciones que prevalecen tienen lugar directamente sobre las superficies de los componentes.

La temperatura ideal de curado de las pastas de cementos con escoria también depende de las proporciones relativas entre el cemento portland y la adición, debido a que estos materiales responden de modo diferente a las variaciones de temperatura de curado. Una elevada temperatura de curado aumenta el grado de hidratación inicial de los compuestos del cemento portland, pero este comportamiento se revierte a edades avanzadas [55], mientras que la activación térmica de la escoria produce un incremento en su hidratación a todas las edades.

Miura e Iwaki [56], observaron que la temperatura óptima de curado también depende de la finura de la escoria; así cuando la escoria es muy fina ($800 \text{ m}^2/\text{kg}$), no es necesario activarla térmicamente para aumentar la resistencia inicial, debido a que el menor tamaño de partículas produce en sí mismo un aumento de la velocidad de hidratación [57]. Sin embargo, cuando la escoria tiene una finura convencional (en el orden de $400 \text{ m}^2/\text{kg}$) es necesario un aumento en la temperatura de curado para alcanzar una adecuada resistencia inicial en el hormigón [44].

4.2.- Activación física

Puesto que la hidratación comienza sobre la superficie de las partículas de la escoria, el área superficial del material cementante constituye el material latente. De este modo la velocidad y el grado de hidratación que se podrá alcanzar, dependen entre otras causas del tamaño de las partículas. Se ha determinado que las partículas de escoria menores a $10 \mu\text{m}$ contribuyen a la resistencia a edades tempranas, las partículas de tamaño entre $10 \mu\text{m}$ y $45 \mu\text{m}$ contribuyen a la

resistencia a edades avanzadas, mientras que las partículas mayores a $45\ \mu\text{m}$ son muy difíciles de hidratar completamente [58].

Wang *et al.* [59], han estudiado la influencia de la finura y la distribución de partículas sobre la hidratación de los cementos con escoria, reportando que estos parámetros afectan considerablemente la reactividad y que la fracción de partículas menores a $20\ \mu\text{m}$ presenta una marcada influencia en la resistencia a edades tempranas. Resultados similares fueron obtenidos por Zhang *et al.* [60], quienes determinaron que las partículas de tamaño entre $0\text{-}20\ \mu\text{m}$ influyen positivamente en el desarrollo de resistencia a la compresión de morteros de cementos con escoria, tanto a 7 como a 28 días. Siendo la fracción comprendida entre $5\text{-}10\ \mu\text{m}$ la que otorga el máximo beneficio a los 7 días, mientras que la fracción comprendida entre $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ influye en el desarrollo a edades tardías.

Niu *et al.* [61], analizaron el efecto del empaquetamiento de cementos con porcentajes de reemplazos de 20 a 70 % de escorias con finura Blaine de $300\text{-}800\ \text{m}^2/\text{kg}$, evaluando la hidratación (Tabla 1.2) y la resistencia a 3 y 28 días (Figuras 1.6 y 1.7), alcanzada en morteros con relación a/mc de 0.44. A primeras edades, el grado de hidratación α y la resistencia a compresión (Figura 1.6), son mayores a medida que se incrementa la finura Blaine, presentando para cada porcentaje de reemplazo estudiado, un incremento lineal de la resistencia a compresión con la finura Blaine.

Según Tsuyuki *et al.* [62] la activación hidráulica de la escoria granulada, está directamente relacionada con la estructura vítrea y la modificación de esta, obtenida a través de la molienda de la adición.

Tabla 1.2: Grado de hidratación a distintas edades de escoria de diferentes finuras [61].

Finura, m^2/kg	Grado de hidratación α de escorias					
	300	400	500	600	700	800
3 días	0.127	0.152	0.209	0.249	0.286	0.303
28 días	0.283	0.336	0.460	0.547	0.627	0.660

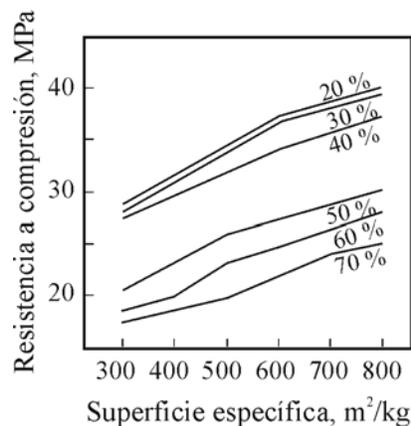


Figura 1.6: Resistencia a compresión de morteros con escoria a 3 días [61].

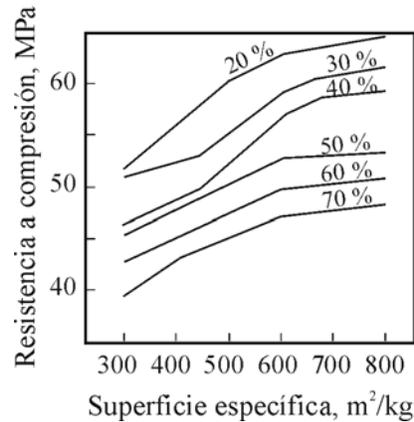


Figura 1.7: Resistencia a compresión de morteros con escoria a 28 días [61].

La estructura vítrea de la escoria granulada está compuesta por enlaces del tipo iónico ($CaO-SiO_2$), del tipo predominante covalente ($Al_2O_3-SiO_2$) y covalente (SiO_2), caracterizándose el enlace $CaO-SiO_2$, más débil por su mayor reactividad y molturabilidad. En consecuencia cuando la escoria presenta una mayor finura la concentración del enlace del tipo $CaO-SiO_2$ es predominante en la superficie de la escoria, lo que genera una mayor reactividad de la escoria a primeras edades.

Estudios realizados en Alemania [16] indican que la resistencia a primeras edades para cementos con un reemplazo del 50 al 60 % de escoria está determinada por la finura del cemento portland, y en edades posteriores por la finura de la fracción de escoria. En general, a medida que se incrementa el contenido de escoria en el cemento mezcla disminuye la resistencia del hormigón en las primeras edades. Sin embargo, se puede obtener un importante incremento de la resistencia a partir del aumento de finura de la escoria. La figura 1.8 muestra que la resistencia de hormigones con 70 % de escoria presentan un aumento considerablemente (215 y 176 % a 7 y 91 días, respectivamente) cuando la finura de la escoria adicionada se duplica [63].

Por otra parte, en el proceso de producción de cementos compuestos o mezclas, las adiciones pueden ser incorporadas a través de molienda separada o conjunta con el clinker portland. Estos dos procesos de producción presentan como resultado cementos con escoria que registran diferentes curvas de distribución de tamaños de partículas, y por ende diferentes propiedades; dado que como puede observarse en la Figura 1.9, el clinker y la escoria poseen un grado de molturabilidad muy diferente.

El proceso molienda separada y posterior homogenización presenta ventajas frente a la molienda conjunta, debido a que la finura y fundamentalmente la distribución del tamaño de partículas de los componentes puede definirse en forma muy precisa. También permite variar estos parámetros para satisfacer cualquier requerimiento, como por ejemplo una mayor resistencia inicial [64]. Adicionalmente, el proceso de molienda separada generalmente reduce el consumo de energía y genera una mayor facilidad y flexibilidad en la producción de los cementos a medida [65].

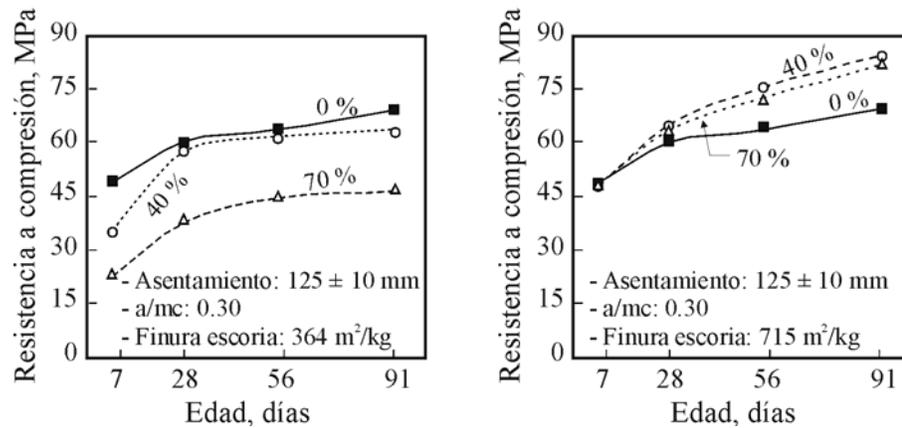


Figura 1.8: Relación entre la resistencia a compresión del hormigón y el contenido y finura de la escoria incorporada [63].

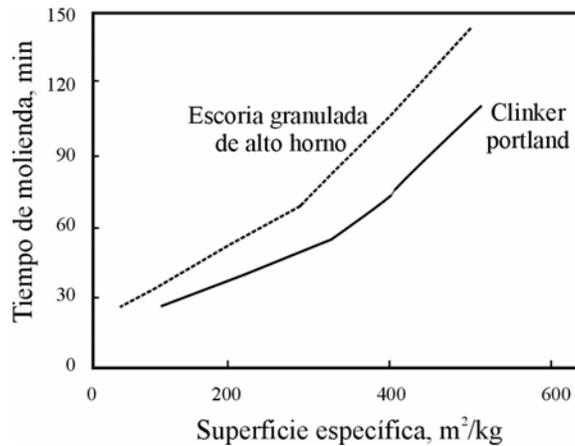


Figura 1.9: Molturabilidad de los componentes de un cemento compuesto [65].

4.3.- Activación química

Como se mencionara anteriormente, la escoria granulada de alto horno reacciona lentamente con el agua, lo cual requiere de ciertos activadores para incrementar la velocidad de hidratación, promover la disolución de los aluminatos y silicatos y consecuentemente el desarrollo de resistencia.

Según Toman [66], el mecanismo de activación alcalina de los materiales presenta dos etapas. La primera, se basa en la generación de especies reactivas, debido a que la solución alcalina de los poros desintegra la estructura de los mismos produciendo silicatos reactivos y aluminatos de bajo peso molecular. La segunda etapa, corresponde al fraguado que ocurre por medio de la reacción de hidratación con la formación de *CSH* o *CAH*, dependiendo del contenido de calcio y aluminio de los materiales.

Sin embargo, el mecanismo de hidratación que explica la reacción de la escoria con activadores alcalinos, no esta debidamente aclarado. En este sentido, Zhou *et al.* [67] consideran

que el proceso de hidratación puede ser dividido, de igual manera que para el cemento portland, en cinco etapas: inicial, inducción, aceleración, desaceleración y estacionario. Puertas *et al.* [43] determinaron que luego del período de inducción, el mecanismo de difusión controla el proceso de hidratación de la escoria activada químicamente.

Wang *et al.* [68] estudiaron los productos de hidratación obtenidos de cementos con escoria activados alcalinamente y concluyen que durante las primeras edades son predominantes los mecanismos de difusión y precipitación en la hidratación del cemento mezcla. En este sentido, los compuestos reactivos se disuelven y producen iones en solución, estos iones se combinan y dan lugar a la precipitación de productos de hidratación. A edades avanzadas, la presencia de una densa capa de productos de hidratación alrededor de los granos de escoria, determina que las reacciones tienen lugar directamente sobre las superficies de los componentes sin que los mismos se encuentren en disolución, o sea el proceso es gobernado por el proceso de difusión en la capa formada.

Shi *et al.* [69], consideran que todos los álcalis caústicos y las sales cuyos aniones reaccionen con Ca^{2+} para formar compuestos insolubles o poco solubles pueden ser utilizados como activadores químicos de la escoria granulada de alto horno. Sin embargo, los activadores alcalinos demuestran selectividad, ya que los mismos exhiben diferentes efectos sobre la reactividad de la escoria. En este sentido, la eficiencia de un activador depende de distintos factores, como el tipo y el porcentaje de concentración del activador, la temperatura ambiente, el contenido de agua disponible y el grado de vitrificación de la escoria [70].

La naturaleza y concentración del activador tiene una gran influencia sobre el mecanismo de hidratación, de los productos y la microestructura de cementos con escoria activados químicamente [71]. Por otra parte, de acuerdo a investigaciones realizadas por Malolepszy [72], la activación alcalina demuestra también selectividad con respecto a la composición mineralógica de la escoria, variando el comportamiento resistente según el activador utilizado. Las escorias ricas en C_2MS_2 (akermanita) son susceptibles al Na_2CO_3 , mientras que el $NaOH$ presenta una respuesta satisfactoria en las escorias ricas en C_2AS (gehlenita).

Biernacki y Richardson [73] estudiaron la reactividad de la escoria en presencia de un único activador (CH) a través de la cinética de reacción. Observaron que la reactividad de la escoria se incrementa con el aumento del contenido de CH en la mezcla (del 5 % a 20 %), siendo este comportamiento más pronunciado con el aumento de la temperatura. A 28 días, para una temperatura de curado de 15 °C el porcentaje de reacción de la escoria fue de 22 y 55 % para contenidos del 5 y 20 % de CH , respectivamente; mientras que para una temperatura de 50 °C estos porcentajes se incrementaron a 25 y 68 %.

Los estudios calorimétricos de la hidratación temprana de pastas con un 60% de escoria a 20 °C corroboran que el desarrollo de las reacciones químicas exhibe una importante selectividad a los grupos aniónicos que tiene la misma cantidad de Na [21]. Cuando el Na se incorpora como $Na(OH)$, los procesos de hidratación del cemento con escoria se aceleran en el

tiempo debido al efecto de la activación alcalina, registrándose a su vez una disminución del contenido de ettringita respecto a la pasta de cemento sin adición. La resistencia a compresión a dos días no registra un incremento significativo con respecto a la pasta con 60 % de adición sin activador. Cuando el *Na* se incorpora como Na_2SO_4 , los procesos de hidratación no presentan un cambio importante en el tiempo y en su naturaleza, y se obtiene un incremento moderado de la resistencia a compresión con respecto a la pasta sin activador [74].

A su vez, la evolución de la velocidad del calor de hidratación y el calor liberado durante las primeras 24 horas de pastas activadas con $NaOH$ y Na_2CO_3 son más lentas comparadas con el cemento sin adición. Sin embargo, estos parámetros son equivalentes cuando el activador es de 6 % de Na_2SiO_3 y mayores con un 8 % de este activador. Esto es, que los parámetros cinéticos varían con el tipo de activador como con la concentración del mismo [26].

5.- Consideraciones Finales

Cuestiones ecológicas, tecnológicas, como económicas sustentan la utilización de la escoria granulada de alto horno como adición en el cemento portland. Contribuyendo así a la producción del cemento con una disminución de los contenidos de clinker portland y un creciente interés de la misma como material suplementario, favoreciendo de esta manera el desarrollo sustentable de la industria del cemento.

En los últimos tiempos, estos cementos presentan un importante aumento en el porcentaje de reemplazo, el cual influye en forma directa sobre la distribución de partículas, como así sobre la velocidad y naturaleza de las reacciones de hidratación. Como consecuencia, a primeras edades, se producen cambios en el progreso de la hidratación del cemento mezcla como también en el desarrollo de sus propiedades mecánicas.

La reacción de la escoria granulada de alto horno se caracteriza por ser relativamente lenta, razón por la cual la ganancia de resistencia asociada es diferida en el tiempo. En general, la escoria que usualmente se emplea tiene una finura Blaine de 350 a 500 m^2/kg , en consecuencia presenta hasta los 3 días una muy baja contribución en la resistencia; alguna contribución entre los 3 y 14 días y una contribución considerablemente mayor a edades posteriores. Para minimizar este inconveniente, que limita el uso de los cementos con elevado contenido de escoria granulada de alto horno, se puede aumentar la velocidad de reacción de la escoria a partir del empleo de distintos medios de activación. Así, se pueden obtener adecuadas resistencias iniciales a través de la activación física, por el aumento en la finura de la adición; la activación térmica, por el incremento en la temperatura de curado, y la activación química, por la incorporación de hidróxidos alcalinos a la mezcla.

Las distintas formas de activación, tienden a modificar el mecanismo y la velocidad con que se manifiestan las características hidráulicas latentes de la escoria. Por tal razón, la presente tesis aspira evaluar la incidencia que la activación física y térmica genera en la cinética de la reacción, de los cementos con medio y alto contenido de escoria granulada de alto horno.

6.- Referencias

- 1.- G. Menéndez. "Aplicación del diseño de experimentos en la formulación de cementos compuestos". Tesis de Magíster en Tecnología y Construcciones de Hormigón, UNCPBA, 115p, 2006.
- 2.- L.U. Spellman. "Granulated blast furnace slag as mineral admixture". Concrete Internacional, 4, 7, 66-71, 1982.
- 3.- E. Rodríguez, S. Bernal, R. Mejía de Gutierrez, F. Puertas. "Hormigón alternativo basado en escorias activadas alcalinamente". Revista Materiales de la Construcción, 58, (291), 53-67, 2008.
- 4.- X. E. Castells. "Reciclaje de residuos industriales". Ediciones Díaz de Santos S.A, 336-339, España, 2000.
- 5.- V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal. "Interacción de Adiciones Minerales en Pastas de Cemento". Revista de la Construcción, 5, (2), 33-41, 2006.
- 6.- Z. Wu, T.R. Naik. "Properties of concrete produced from multicomponent blended cements". Cement and Concrete Research, 32, (12), 1937-1942, 2002.
- 7.- V.L. Bonavetti. "Cementos con Filler Calcáreo. Mecanismo de Interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes". Tesis de Magíster en Tecnología y Construcciones de Hormigón, UNCPBA, 270p, 1998.
- 8.- CEADS, "Uso de combustibles alternativos y adiciones", <http://ceads.org.ar/>.
- 9.- Battelle. "Toward a sustainable cement industry". Climate Change. World Business Council for Sustainable Development. Substudy 8 March, 2002.
- 10.- G. Di Pace. "Empleo de Cemento Portland con Escoria de Alto Horno en Pavimentos Rígidos de Hormigón", 1991.
- 11.- R.D. Hooton. "Supplementary Cementing Materials for Concrete". V.M.Malhotra, Chapter 4, Canada, 1987.
- 12.- P.K. Mehta. "Concrete technology for sustainable development". Concrete International. 21, (11), 47-53, 1999.
- 13.- CISIDER, <http://cisider.org.ar>.
- 14.- CEDEX, "Catálogo de residuos utilizables en construcción", <http://cedexmateriales.vsf.es/>.
- 15.- R. T. Geyer, A. Geyer, D. Dal Molin, A. C.F. Vitela. "Possibilidades e Fatores Limitantes da Reutilizacao de Escórias de Aciaria como Substitucao ao Cimento Portland". XXVIII Jornadas Sul-Americanas de engenharia estrutural, Vol. 5, 2179 – 2187, Sao Carlos, SP, Brasil, 1997.
- 16.- F.M. Lea. "Chemistry of Cement and Concrete". Edit. P.C.Hewlett, Fourth Edition, 1057 p, 2006.
- 17.- S. Popovics. "Concrete Materials", Noyes Publications, 184-187, 1992.
- 18.- Seminario Latinoamericano sobre "Utilización de Escorias de Altos Hornos en la Construcción", Buenos Aires, Argentina, 1991.
- 19.- R. Sersale. "Advances in Portland and Blended Cements". Proc. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, I, p.272, 1992.
- 20.- J.I. Escalante-García, V.M. Palacios-Villanueva, A.V. Gorokhovskiy, G. Mendoza-Suárez, A.F. Fuentes. "Characteristics of a NaOH-Activated Blast furnace slag Blended with a Fine Silica Waste". Journal of the American Society, 85, (7), 1788-1792, 2002.
- 21.- M Trezza, C. Castellano, E. Irassar. "Activación Química de cementos de escoria: seguimiento por calorimetría diferencial". Proc. 16ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina del Hormigón. Mendoza, Argentina, 2006.
- 22.- H.F. Taylor. "La química de los cementos", Ed. Urmo. Bilbao, España, Vol II, 1967.
- 23.- W. Chen, H.J.H. Brouwers. "The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement". Journal Material Science, 42, 444-464, 2007.

- 24.- F. Keil. "Slags cement". Proc. 3th International Congress on the Chemistry of Cement, London, Cement and Concrete Association, UK, 530-571, 1952.
- 25.- C. Shi, P. Krivenko, D. Roy. "Alkali-Activated Cements and Concrete". Taylor&Francis, Abingdon Oxon, 376 p, 2006.
- 26.- J.I. Escalante, L. Gómez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, J. Méndez. "Reactivity of blast-furnace slag in portland cement blends hydrated under different conditions". Cement and Concrete Research, 31, (10), 1403-1409, 2001.
- 27.- E. Demoulian, P. Gourdin, F. Hawthorn, C. Vernet. "Influence of slags chemical composition and texture on their hydraulicity". Proc. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, II, 89-94, 1980.
- 28.- H.E. Schwiete, F. Dolbor. "The effect of the cooling conditions and the chemical composition on the hydraulic properties of haematitic slags". Forss-chungsbericht des Landes, 1963.
- 29.- K.C. Narang. "Portland and Blended Cements". Proc. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, I, p.237, 1992.
- 30.- H.G. Smolczyk. "The effect of the chemistry of the slag on the strengths of blastfurnace cements". Zement Kalk Gips, 6, 294-296, 1980.
- 31.- J.Péra, J.Ambroise, M.Chabannet. "Properties of blast-furnace slags containing high amounts of manganese". Cement and Concrete Research, 29, (2), 171-177, 1999.
- 32.- S.D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt. "Factors affecting the strength of alkali-activated slag", Cement and Concrete Research, 24, (6), 1033-1043, 1994.
- 33.- S.C. Pal, A. Mukherjee, S.R. Pathak. "Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete". Cement and Concrete Research, 33, (9), 1481-1486, 2003.
- 34.- R.N. Swamy. "Design for Durability and Strength Through the Use of Fly Ash and Slag in Concrete". CANMET/ACI International, Toronto, Canada, American Concrete Institute, 1-72, 1998.
- 35.- D. Padovani, B. Corcoran, J.M. Soriano Gil. "Los aditivos de molienda en los cementos con escoria". Revista Cemento Hormigón, Vol 76, 2005.
- 36.- ACI 233. "Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete". ACI Manual of Concrete Practice. Part I. Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- 37.- ACI 225R-85. Guide to the Selection and use of Hydraulic Cements. ACI Manual of Concrete Practice. Part I. Materials and General Properties of Concrete. P. 225 R-7. 1991.
- 38.- F. Massazza, M. Daimon. "Chemistry of hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, I, p.222, 1992.
- 39.- R. Sersale. "Advances in Portland and Blended Cements". Proc. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, I, p.272, 1992.
- 40.- J.S. Lumley, R.S. Gollop, G.K. Moir, H.F.W. Taylor. "Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland Cements". Cement and Concrete Research, 26, (1), 139-151, 1996.
- 41.- L. D'Aloia, G. Chanvillard. "Determining the apparent activation energy of concrete: Ea-numerical simulations of the heat of hydration of cement". Cement and Concrete Research, 32, (8), 1277-1289, 2002.
- 42.- D.M. Roy, G.M. Idorn. "Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete". ACI Journal, 79, (6), 444-456, 1982.
- 43.- A. Fernández-Jiménez, F. Puertas. "Alkali-Activated Slag Cements: Kinetic Studies". Cement and Concrete Research, 27, (3), 359-368, 1997.
- 44.- S.J. Barnett, M.N. Soutsos, S.G. Millard, J.H. Bungey. "Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies". Cement and Concrete Research, 36, (3), 434-440, 2006.
- 45.- N.J. Carino, H.S. Lew. "The Maturity Method: From Theory to Application", Journal of Cement, Concrete, and Aggregates, 6, 2, 61-73, 1984.

- 46.- T. Knudsen. “*On particle size distribution in cement hydration*”. Proc.7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, Vol.II, 170-175, 1980.
- 47.- N.J. Carino, R.C. Tank. “*Maturity Functions for Concretes Made with various Cements and Admixtures*”. ACI Material Journal, 89, 2,188-196, 1992.
- 48.- C. Zhang, A. Wan, M. Tang , X. Liu. “*The Filling Role of Pozzolanic Material*”. Cement and Concrete Research, 26, (6), 943-947, 1996.
- 49.- V.L. Bonavetti, “*Hormigón con elevado contenido de adiciones (Green Concrete)*”. Hormigones Especiales, Editado por la Asociación Argentina de Tecnología del hormigón, 97-142, 2004.
- 50.- G.C. Isaia, A.L.G. Gastaldini, R. Moraes. “*Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete*”. Cement and Concrete Composites, 25, (1), 69-76, 2003.
- 51.- C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Influencia de la temperatura de curado sobre el mecanismo de hidratación de pastas con medio y alto contenido de escoria*”. 16ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina del Hormigón. Mendoza, Argentina. Tópico IV: Cementos, Hidratación y Adiciones, 453-460, 2006.
- 52.- J.I. Escalante, J.H. Sharp. “*The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures*”. Cement and Concrete Research, 31, (5), 695-702, 2001.
- 53.- Y. Cao, R.J. Detwiler. “*Backscattered Electron Imaging of cement pastes cured at elevated temperatures*”. Cement and Concrete Research, 25, (3), 627-638, 1995.
- 54.- J.I. Escalante-García, J.H. Sharp. “*The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements*”. Cement and Concrete Composites, 26, (8), 967-976, 2004.
- 55.- A. Neville. “*Tecnología del Concreto*”. Tomo II. Editorial LIMUSA. Méjico, 1981.
- 56.- T. Miura, I. Iwaki. “*Strength development of concrete incorporating high levels of ground granulated blast-furnace slag at low temperatures*”. ACI Materials Journal, 97, (1), 66-70, 2000.
- 57.- R.N. Swamy, N. Perazzo Barbosa. “*Desenvolvimento de concretos duráveis e resistentes através do uso de cinzas volantes e escória de alto forno moída*”. Publicaçao técnica. LABEME. Centro de Tecnologia da UFPB. João Pessoa, 1998.
- 58.- P.K. Mehta, P. Monteiro. “*Concrete: Structure, Properties and Materials*”. Prentice Hall,Inc,New Jersey, 279p,USA.(1993).
- 59.- P.Z. Wang, R. Trettin, V. Rudert. “*Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems*”. Advances in Cement Research, 17, (4), 161-166, 2005.
- 60.- Y. Zhang, X. Zhang. “*Grey correlation analysis between strength of slag cement and particle fractions of slag powder*”. Cement and Concrete Composites, 29, (6), 498-504, 2007.
- 61.- Q. Niu, N. Feng, J. Yang, X. Zheng. “*Effect of superfine slag powder on cement properties*”. Cement and Concrete Research, 32, (4), 615-621, 2002.
- 62.- N. Tsuyuki, K. Koizumi. “*Granularity and Surface Structure of Ground Granulated Blast Furnace Slag*”. J.American of Ceramic Society, 82, (8), 2188-2192, 1999.
- 63.- R.N. Swamy, A. Bouikni. “*Some Engineeringproperties of Slag Concrete as Influenced by Mix Proportioning and curing*”. ACI Materials Journal, 87, (3), 210-220, 1990.
- 64.- H. Binici, O. Aksogan, I. Cagatay, M. Tokyay, E. Emsen. “*The effect of particle size distribution on the properties of blended cements incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP)*”. Powder Technology 177, (3), 140-147, 2007.
- 65.- M. Öner. “*A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement*”. Cement and Concrete Research, 30, (3), 473-480, 2000.
- 66.- J. Toman, R. Cerný. “*Alkali Activated Slag as Cement Replacement in High-Temperature Applications*”. KONTAKT Program, Project N° CZ-31.

-
- 67.-H. Zhou, X.Wu, Z. Xu, M. Tang. "*Kinetic Study on Hydration of Alkali-Activated Slag*". Cement and Concrete Research, 23, (12), 1253-1258, 1993.
- 68.-S.D. Wang, K.L. Scrivener. "*Hydration products of alkali activated slag-cement*". Cement and Concrete Research, 25, (3), 561-571, 1996.
- 69.- C. Shi, R. Day. "*A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cement*". Cement and Concrete Research, 25, (6), 1333-1346, 1995.
- 70.- V. Zivica. "*Effectiveness of new silica fume alkali activator*". Cement and Concrete Composites, 28, (1), 21-25, 2006.
- 71.- M.C. Garci-Juenger, E.P.J.M. Monteiro, E.E.M. Gartner, "*In situ imaging of ground granulated blast furnace slag hydration*". J. Mater Science, 41, 7074-7081, 2006.
- 72.- J. Malolepszy. "*Activation of synthetic melitite slag by álcalis*". Proc.8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, IV,104-107, 1986.
- 73.- J.J.Biernacki, J.M. Richardson. "*Kinetics of Slag Hydration in the Presence of Calcium Hydroxide*". Journal of the American Society, 85, (9), 2261-2267, 2002.
- 74.- C. Shi, R. Day. "*Some factores affecting early hydration of alkali-slag cements*". Cement and Concrete Research, 26, (3), 439-447, 1996.

Materiales y procedimientos empleados

1.- Introducción

Los materiales, el diseño de las mezclas y las distintas técnicas de ensayos empleadas en la presente tesis fueron seleccionados con el objetivo de estudiar la incidencia de la activación física y térmica de la escoria granulada de alto horno sobre los procesos de hidratación y las propiedades resistentes a distintas edades.

Los cementos mezclas analizados en esta investigación se obtuvieron por reemplazo parcial de cemento portland sin adición por escoria de distinta finura, cubriendo el espectro de los cementos mezclas con un contenido medio (20-40 %) a alto (60-80 %) de escoria. Con estos cementos se elaboraron pastas de diferente relación a/mc , las cuales fueron curadas a distintas temperaturas y sus propiedades determinadas a distintas edades. El presente estudio experimental cubre el análisis de la influencia de las siguientes variables y sus respectivas interacciones:

- Contenido de Escoria: 0, 20, 40, 60 y 80 %
- Finura Blaine: 460, 680 y 900 m²/kg
- Relación a/mc : 0.30, 0.40 y 0.50
- Temperatura de curado: 20, 40 y 60 °C
- Edades de ensayo: 2, 7, 28 y 90 días

Para poder llevar adelante el análisis de este importante número de variables, se formularon distintos diseños de experimentos en los cuales los resultados fueron combinados de forma tal, que permitieran obtener conclusiones generales sobre el comportamiento de los cementos con escoria frente a la modificación simultánea de distintas variables.

La incidencia de las variables individuales o sus interacciones sobre las propiedades mecánicas de las pastas se evaluaron a partir de la resistencia a flexión y compresión a diferentes edades; mientras que la modificación de los procesos y cinética de la reacción de hidratación fue estudiada mediante el contenido de agua no evaporable y los productos de hidratación formados por medio de la técnica de *DRX*. También se determinó analíticamente el tiempo correspondiente al 50 % de la reacción (t_{50}) y la energía de activación aparente de los

distintos cementos mezcla. En total se analizaron 12 cementos mezclas que formaron parte de 39 mezclas de pastas y se moldearon más de 200 probetas.

2.- Materiales

Para la elaboración de las pastas de cemento con escoria se han utilizado cemento portland sin adición, escoria granulada de alto horno y agua destilada como agua de mezclado.

2.1.- Cemento

El cemento portland normal sin adición utilizado en este trabajo es de categoría resistente 50 (CPN 50), según la Norma IRAM 50000. Su composición mineralógica calculada de acuerdo a las formulas de Bogue es: 62 % de C_3S , 14 % de C_2S , 0 % de C_3A y 16 % de C_4AF . Siendo su densidad relativa de 3.10 y su finura Blaine de 360 m²/kg. La composición química y las propiedades físicas de este material se muestran en las Tablas 2.1 y 2.2, respectivamente.

Si bien se ha aceptado que la superficie específica Blaine es un parámetro que define la finura del cemento, existen numerosas distribuciones granulométricas que dan como resultado una misma superficie específica. Por esta razón resulta más conveniente caracterizar a los materiales por la curva de distribución de tamaños de partículas. La Tabla 2.3 describe la distribución del tamaño de las partículas del cemento portland, determinada mediante granulometría láser. La curva de distribución de partículas puede ser caracterizada por medio de dos parámetros: x' y n . El parámetro x' corresponde al mayor tamaño de partículas (expresado en μm), para el cual pasa una masa acumulada del 63.2 % y se lo conoce con el nombre de parámetro de posición. En tanto que, el parámetro n mide el ancho de la distribución de tamaños, queda representado por la pendiente de la curva y se lo denomina parámetro de homogeneidad. Un cemento será más fino cuando menor sea el parámetro x' , mientras que la curva granulométrica tiene una menor distribución de tamaños cuando el parámetro n se incrementa. Para el cemento utilizado el parámetro de posición es de 14.50 μm y el parámetro homogeneidad de 1.20 (Tabla 2.2).

Tabla 2.1: Composición química de los materiales utilizados.

	Cemento portland, CPN	Escoria granulada de alto horno, E
SiO ₂	20.98	34.07
Al ₂ O ₃	3.46	11.95
Fe ₂ O ₃	5.23	1.04
CaO	63.52	38.58
MgO	0.86	9.54
SO ₃	2.35	0.84
K ₂ O	0.95	0.41
Na ₂ O	0.09	0.15
Pérdida por calcinación	2.12	1.30

Tabla 2.2: Propiedades físicas de los materiales.

Propiedad	Cemento portland, CPN	Escoria granulada de alto horno, E		
		460 m ² /kg	680 m ² /kg	900 m ² /kg
Densidad	3.10	2.95		
Retenido sobre tamiz, %				
75 μm (#200)	0.0	0.0	0.0	0.0
45 μm (#325)	2.1	7.9	3.7	0.9
Parámetro de posición, x' (μm)^a	14.50	19.87	13.51	7.15
Parámetro de homogeneidad, n^b	1.20	1.04	0.90	0.78

^a Diámetro característico de la distribución de tamaños de partículas, obtenido a una masa acumulada de 63.2 %.

^b Pendiente de la curva de distribución del tamaño de las partículas que representa el ancho de la misma.

El análisis mineralógico por *DRX* da como resultado el diagrama que se presenta en la Figura 2.1. En el mismo se pueden observar los picos característicos a los principales compuestos del clinker: C_3S , C_2S , C_4AF y el yeso (CSH_2).

2.2.- Escoria granulada de alto horno

La Tabla 2.1 reporta la composición química de la escoria granulada de alto horno provista comercialmente, cuyo módulo químico ($CaO+MgO+Al_2O_3/SiO_2$) es de 1.76 (IRAM 1667/90) permitiendo clasificarla como una escoria básica. El índice de actividad con cemento determinado a 7 y 28 días, según la norma ASTM 989/05 corresponde a una escoria de grado 100. La densidad relativa es de 2.95 y la finura Blaine 460 m²/kg. El parámetros de posición y de homogeneidad de la curva de distribución de partículas es de 19.87 μm y 1.04, respectivamente (Tabla 2.2).

La Figura 2.2 muestra el análisis por *DRX* de la escoria donde se observa un importante domo alrededor de $2\theta = 30.0^\circ$ ($d: 3.00$) evidenciando un alto grado de vitrificación y una pequeña proporción de materiales cristalinos identificados como melilita.

La escoria comercial fue molida adicionalmente en el laboratorio para lograr las finuras de 680 y 900 m²/kg. La molienda se realizó con un molino a bolas de laboratorio (*ML-300* TECMAQ) de cámara plana (sin revestimiento) de diámetro de 285 mm y largo 330 mm, con un volumen de 20900 cm³, siendo el casco y los ejes de aleaciones de tenacidad y dureza adecuada, formando un solo cuerpo. Los cuerpos molidores utilizados fueron bolas forjadas de acero al cromo-molibdeno de diámetro 15 mm ocupando un 46 % del volumen del molino. La carga de molienda fue 1.5 kg de escoria granulada utilizando como agente dispersante trietanolamina al 0.03 % [2].

Las características físicas de las escorias obtenidas se informan en la Tabla 2.2, mientras que en la Tabla 2.3 se muestra la distribución del tamaño de las partículas obtenidas mediante granulometría láser de las escorias con distinta finura.

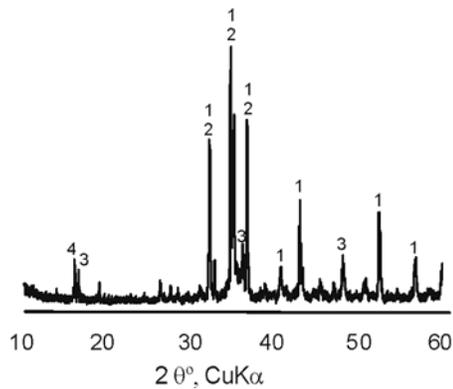


Figura 2. 1: Difractograma del cemento CPN. 1.- C_3S , 2.- C_2S , 3.- C_4AF , 4.- CSH_2

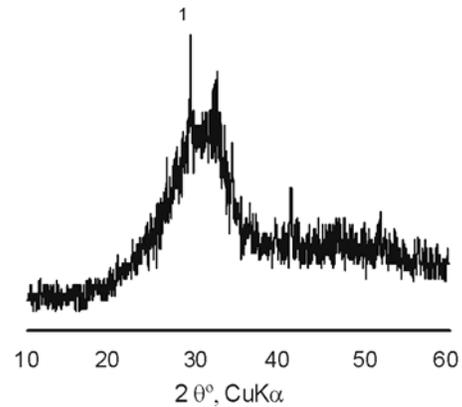


Figura 2. 2: Difractograma de la escoria granulada de alto horno, 1. Melilita

Tabla 2.3: Distribución granulométrica de los materiales (Volumen Retenido Acumulado %).

Abertura, μm	Cemento portland, CPN	Escoria granulada de alto horno, E		
		460 m^2/kg	680 m^2/kg	900 m^2/kg
500.0	0.00	0.00	0.00	0.00
425.0	0.00	0.00	0.00	0.00
355.0	0.00	0.00	0.00	0.00
300.0	0.00	0.00	0.00	0.00
250.0	0.00	0.00	0.00	0.01
212.0	0.00	0.00	0.01	0.02
180.0	0.00	0.00	0.03	0.06
150.0	0.00	0.00	0.06	0.12
125.0	0.00	0.00	0.09	0.19
106.0	0.00	0.00	0.13	0.27
90.0	0.00	0.00	0.18	0.36
74.0	0.02	0.05	0.27	0.50
63.0	0.23	1.11	0.86	0.62
53.0	0.87	3.24	1.96	0.69
45.0	2.08	6.55	3.71	0.87
38.0	4.25	11.35	6.31	1.28
32.0	7.65	17.50	9.81	2.12
25.0	14.78	27.81	16.11	4.41
20.0	23.17	37.33	22.58	7.83
15.0	35.38	48.49	31.28	14.07
10.0	52.27	61.57	43.39	25.22
5.0	76.13	77.70	61.31	44.93
3.0	87.15	86.12	71.92	57.72
1.0	96.94	97.19	91.77	86.36
0.5	99.97	99.98	99.93	99.89

En esta última se puede observar la aparición de una fracción gruesa para las escorias con finura de 900 m^2/kg (250 y 74 μm) y de 680 m^2/kg (150 y 74 μm), probablemente debido a la aglomeración que sufre el material frente a una molienda muy fina.

2.3.- Agua

El agua utilizada para la elaboración de las pastas fue agua destilada, abastecida de manera comercial.

3.- Cementos mezclas estudiados

Los cementos mezclas analizados en esta investigación, se obtuvieron por reemplazo parcial de cemento portland normal (*CPN*) por escoria granulada de alto horno de finura Blaine 460, 680 y 900 m²/kg, en porcentajes 0, 20, 40, 60 y 80 %. Estas proporciones permitieron definir como cementos mezclas con un contenido medio de escoria a los cementos con 20 y 40 %, en los cuales el comportamiento es similar al registrado por el cemento *CPE* (hasta 35 % de escoria) y como cementos con alto contenido de escoria a los cemento con 60 y 80 %, donde el comportamiento es similar a un cemento de alto horno (*CAH*). La nomenclatura utilizada para identificar a cada uno de los cementos es el término *CPN* más (+) el contenido de escoria incorporado. El número total de cementos mezclas estudiados es de 12.

En el Anexo de este capítulo se detallan características físicas y mecánicas, obtenidas para el cemento con escoria (escoria 460 m²/kg) según lo indicado por la norma IRAM 50000.

4.- Pastas de cemento mezcla estudiadas

Los estudios realizados en la presente tesis han sido llevados a cabo en su totalidad sobre pasta. Los materiales, moldes e implementos fueron acondicionados a la temperatura de ensayo con anterioridad al mezclado. Las pastas se elaboraron con los cementos mezclas previamente definidos, con relaciones *a/mc* de 0.30, 0.40 y 0.50. El mezclado de las pastas, para efectuar las evaluaciones correspondientes, se realizó con una mezcladora accionada eléctricamente de la siguiente manera: se colocó el agua con el cemento mezcla y se mezcló durante 30 segundos a velocidad lenta. Se detuvo el mezclado durante 15 segundos y finalmente se reanudo el mezclado en velocidad rápida durante 2 minutos. Las mezclas con relación *a/mc* de 0.50, debieron ser remezcladas cada 30 minutos a velocidad lenta, debido a la alta exudación que presentaron.

Antes del inicio de fragüe, las pastas se vertieron en moldes metálicos de 25 x 25 x 300 mm y se compactaron en dos capas de 25 golpes cada una. Inmediatamente después, los moldes fueron cubiertos con un film plástico y se colocaron a la temperatura de curado (20, 40 ó 60 °C) con una variación ± 1 °C. Después de 24 horas las probetas se retiraron de los moldes, se colocaron en recipientes herméticos y se curaron a la temperatura establecida, con agua saturada con cal en el caso de las pastas de *CPN* y con agua destilada en el caso de las pastas de cemento con escoria. El volumen de agua de curado comprendió entre 3.5 y 4.0 el volumen de las probetas almacenadas. Cada grupo de probetas permaneció a la temperatura de curado hasta las edad de ensayo (2, 7, 28 y 90 días).

Las pastas elaboradas para llevar adelante los estudios experimentales de las distintas variables sobre el desarrollo de la hidratación y las propiedades mecánicas fueron organizadas de la siguiente manera:

Efecto de la relación a/mc : Se usaron pastas de distinta relación a/mc (0.30, 0.40 y 0.50) con contenido variable de escoria granulada de alto horno (0, 20, 40, 60 y 80 %) de finura Blaine 460 m²/kg, curadas a 20 °C.

Efecto del tamaño de las partículas de la escoria: Se utilizaron pastas con una relación a/mc de 0.40 con contenido variable de escoria granulada de alto horno (20, 40, 60 y 80 %) de finura Blaine 460, 680 y 900 m²/kg, curadas a 20 °C.

Efecto de la temperatura: Se utilizaron pastas con una relación a/mc de 0.40 con contenido variable de escoria granulada de alto horno (0, 20, 40, 60 y 80 %) de finura Blaine 460 m²/kg curadas a 20, 40 y 60 °C.

Efecto conjunta del tamaño de partículas de la escoria y de la temperatura de curado: Se utilizaron pastas con una relación a/mc de 0.30, 0.40 y 0,50 con contenido variable de escoria granulada de alto horno (0, 40 y 80 %) de finura Blaine 460, 680 y 900 m²/kg, curadas a 20, 40 y 60 °C.

5.- Procedimientos de Ensayos

5.1.- Determinación de resistencia a compresión y flexión de las pastas estudiadas

La evolución de las propiedades mecánicas se determinó sobre probetas prismáticas, con una sección transversal de 6.25 cm², a partir de las cuales se realizaron las mediciones de resistencia a flexión y a compresión a las edades de 2, 7, 28 y 90 días. Para mantener la relación de luz entre apoyos y sección transversal de la probeta, que establece la norma IRAM 1622 en la determinación de la resistencia a flexión, sobre la longitud de la probeta se efectuaron tres ensayos con una separación entre apoyos de 6.50 cm y carga centrada. Posteriormente los seis fragmentos resultantes del mismo, se ensayaron a compresión utilizando un dispositivo similar al de las probetas de 40 x 40 x 160 mm de la norma IRAM 1622.

Las determinaciones a compresión se realizaron en una prensa con velocidad de deformación controlada y constante de 3 mm/min. La resistencia media se calculó como el promedio de las seis determinaciones y los valores individuales que difirieron en más del $\pm 10\%$ de la resistencia media fueron eliminados del cálculo.

5.2.- Determinación del contenido de agua no evaporable

El progreso de la hidratación de los cementos mezclas fue estudiado mediante el contenido de agua no evaporable, el cual se determinó de acuerdo al procedimiento y modelo propuesto por Powers [3]. Según este modelo, el agua contenida en la pasta puede ser clasificada en tres grupos: agua combinada en los productos de hidratación, también llamada agua químicamente combinada, agua adsorbida por medio de fuerzas superficiales sobre las partículas del gel,

conocida como agua de gel y el agua libre presente en los poros capilares, denominada también agua capilar o libre [4]. En la práctica no es fácil predecir las divisiones de los distintos tipos de agua a partir de consideraciones teóricas, puesto que la energía de enlace del agua combinada en los hidratos es del mismo orden de magnitud que la energía de enlace del agua adsorbida. El cálculo se realiza con algunas simplificaciones, considerando que del agua contenida en la pasta, es agua evaporable, la que se pierde cuando la pasta es secada a una temperatura de 105 °C, y es agua no evaporable, la que se pierde cuando el secado se realiza a 950 °C. Pero, el agua evaporable también contiene parte del agua combinada del sulfoaluminato de calcio hidratado y del aluminato hexagonal hidratado produciendo modificaciones en los contenidos del agua que se evalúan. En resumen, a los efectos de esta investigación se clasificó al agua presente en la pasta como agua evaporable y no evaporable, considerando que dentro de ésta última se encuentra la mayor parte del agua químicamente combinada del sistema [5].

El contenido de agua no evaporable (W_n) se determinó como la diferencia entre el peso de la muestra seca a 105 °C (P_{105}), el peso a 950 °C (P_{950}) y el peso de las pérdidas por calcinación del cemento (PxC_{CPN}) y la escoria (PxC_E) en las fracciones (X_{CPN} , X_E) correspondientes, todos ellos referidos a la cantidad de material cementante (mc) presente en la muestra. En este último término se asumió que la totalidad de la escoria reacciona.

$$W_n = \frac{P_{105} - P_{950} - (PxC_{CPN} * X_{CPN} + PxC_E * X_E)}{mc} \quad (\text{ec. 2.1})$$

Los valores de P_{105} y P_{950} utilizados para el cálculo del contenido de agua no evaporable corresponden al promedio de tres determinaciones por edad.

5.3.- Determinación de compuestos de hidratación por DRX

A través de la técnica de difracción por rayos X , se realizó el seguimiento de los procesos de hidratación sobre muestras pulverizadas ($< 45 \mu\text{m}$) de las distintas pastas. Las determinaciones se registraron con un difractómetro Philips X'Pert equipado con monocromador de grafito, usando radiación $\text{CuK}\alpha$, y operando a 40 kV y 20 mA. El registro se realizó a una velocidad de 2°/min y el intervalo de paso fue de 0.02° y la identificación de los compuestos se realizó a través de las fichas técnicas propias del equipo utilizado.

Con el fin de detener la reacción de hidratación a la edad prevista, las pastas se tritularon parcialmente para aumentar la superficie de contacto, en estas condiciones las muestras se cubrieron totalmente en acetona. La acetona por sus propiedades físicas desplaza al agua libre de la pasta. Después se secaron en estufa durante 24 horas a 40 ± 1 °C, temperatura que garantiza la eliminación de la acetona sin alterar los productos de hidratación. Luego las muestras fueron guardadas en bolsas de polietileno hasta el momento de hacer el análisis de DRX.

5.4.- Determinación del grado de hidratación de la escoria

El modelo desarrollado por Powers *et al.* [6] también describe la estructura de la pasta del cemento hidratado. En el mismo se considera que la estructura de la pasta se compone por cemento sin hidratar, productos sólidos de hidratación, porosidad del gel y porosidad capilar.

Chen *et al.* [7], teniendo como referencia el modelo planteado por Powers, desarrollaron un modelo de reacción para los cementos con escoria basado en ecuaciones estequiométricas. A partir del mismo, es posible estimar los volúmenes de las distintas fases que se encuentran en la pasta de cemento con escoria, en función de la composición química del mismo, del grado de hidratación del cemento y de la escoria, y la relación a/mc inicial. Para aplicar este modelo de “Powers adaptado” en las pastas de cemento con escoria en estudio, se realizaron las siguientes consideraciones:

- Los productos sólidos de hidratación considerados para el cálculo en el modelo de Chen, son conformes con los productos de hidratación obtenidos por *DRX* en las pastas de cemento con escoria investigadas.
- Para estimar el grado de hidratación α del cemento portland y de la escoria granulada de alto horno, a edades avanzadas, se consideró que la cantidad de agua necesaria para hidratar completamente un gramo de cemento portland es de 0.185 gramos [4] el cual se obtiene del cálculo estequiométrico de las reacciones de hidratación y se corroboró con las fórmulas empíricas basadas en la composición mineralógica del cemento portland propuestas por Powers *et al.* [4]. Por otro lado, se calculó que la cantidad de agua necesaria para hidratar un gramo de escoria granulada de alto horno es de 0.203 gramos según los cálculos estequiométrico de las reacciones de hidratación propuesto por Chen *et al.* [8].
- Considerando lo expuesto en el punto anterior, se determinó el grado de hidratación de los cementos con escoria. Con la relación del contenido de agua no evaporable de las pastas y el máximo grado de hidratación a desarrollar por la fracción de cemento, se obtuvo por diferencia el contenido de agua no evaporable y el grado de hidratación de la fracción de escoria.

De esta manera, al aplicar el modelo de Chen, es posible estimar los volúmenes de las distintas fases que se encuentran en la pasta de cemento en cualquier etapa de su hidratación y su correspondiente relación gel-espacio (X), siendo esta la relación que mide la concentración de productos de hidratación en el espacio disponible de los mismos (cociente entre el volumen de productos de hidratación y la suma del volumen del cemento con escoria hidratado más el agua) [9].

5.5.- Determinación de la energía de activación aparente

Para estimar la influencia a primeras edades de la temperatura de curado sobre la reactividad de la escoria de diferentes finuras Blaine, se analizó la energía de activación aparente de acuerdo a los antecedentes de investigaciones [10,11] presentados en el Capítulo 1.

Para obtener este valor, se calculó con la ecuación sugerida por Knudsen [12], asumiendo que una propiedad de la pasta, en este caso la resistencia a compresión, evoluciona con el paso de tiempo desde su tiempo inicial hasta alcanzar su último valor de acuerdo a la ecuación hiperbólica 2.2:

$$S = \frac{S_u K_t (t - t_0)}{I + K_t (t - t_0)} \quad (\text{ec. 2.2})$$

donde S es la resistencia al tiempo t , S_u es la resistencia última, K_t la tasa de velocidad de la reacción y t_0 el tiempo inicial de desarrollo de resistencia.

De esta manera, el desarrollo de la hidratación de las muestras puede ser evaluada a partir de la determinación de la tasa de velocidad de la reacción K_t , siendo el recíproco de esta constante el tiempo necesario para lograr el 50 % de la reacción (t_{50}). Los parámetros S_u y K_t ($K_t = 1/t_{50}$) fueron obtenidos por análisis de regresión de mínimos cuadrados usando el software DATAFIT.

Debido a la inexistencia de valores de resistencia a edades menores a 48 horas, se consideró que el tiempo inicial (t_0) para que la pasta comience a adquirir resistencia corresponde al tiempo final de fraguado obtenidos experimentalmente. Los cálculos realizados permitieron comprobar que una variación en $\pm 10\%$ de los valores de t_0 representó una influencia menor al $\pm 5\%$ de los valores obtenidos de S_u y K_t . Cabe mencionar, que para obtener un mejor ajuste estadístico de los parámetros S_u y K_t se incorporaron para el análisis de regresión los valores de resistencia (S) hasta una edad de 365 días.

Con los valores de la tasa de velocidad de la reacción K_t de cada una de las pastas de cemento con escoria determinada para cada temperatura de curado (T), se calculó la energía de activación aparente a partir de la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.3):

$$K_t = A e^{(-E_a/R T)} \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde K_t es la tasa de velocidad de la reacción (expresada en 1/h), A es una constante, E_a es la energía aparente de activación (J/mol), T es la temperatura (K) y R es la constante universal de los gases (8.314 J/ K mol).

Teniendo en cuenta que la relación entre los valores de $\ln K_t$ y el recíproco de T es lineal, el valor de la energía de activación aparente fue estimado como la pendiente de la línea de regresión obtenida del gráfico $\ln K_t$ vs $1/T$ [10,13].

6.- Diseño de experimentos utilizados para el análisis de las diferentes variables estudiadas

Un diseño de experimentos representa la planificación y la elección acertada de un programa de ensayos, que permiten obtener una mayor cantidad de información a partir del trabajo experimental realizado [14]. En la práctica, para realizarlo se cambian deliberadamente una o

más variables del proceso, a las cuales se denomina *factores*, con el fin de observar el efecto que estos cambios producen sobre una determinada propiedad a la que se denomina *respuesta*. Para cada factor de proceso se determina un *nivel* superior e inferior, entendiéndose por nivel de un factor al valor que adopta el factor en cada una de las corridas que forman el diseño de experimentos. La región limitada por el nivel inferior y superior de cada una de los factores involucrados se denomina *dominio* [15].

Los métodos de diseño ofrecen una significativa disminución de la cantidad de trabajo experimental y permiten determinar en forma efectiva la dependencia multifactorial de los factores. Sin embargo, la existencia de una gran variedad de métodos requiere el análisis previo con el fin de elegir el más conveniente, en función del objetivo perseguido por el experimento y la cantidad de variables involucradas en la investigación [16].

Entre los diseños disponibles [14] se adoptó el método de superficies de respuesta (*MSR*) debido a que permite establecer la relación entre la respuesta y los factores establecidos como variables del comportamiento de los cementos con escoria. Este método se puede utilizar debido al reducido número de variables y a que todas ellas son continuas lo que permite fijar fácilmente los niveles de los factores; estimar la interacción y los efectos cuadráticos producidos por los factores y otorgar una idea de la forma de la superficie de respuesta en el dominio en estudio. Entre los MSR, el método más utilizado es el diseño central compuesto.

El diseño central compuesto (*DCC*) consiste en un factorial $2k$ (codificados en la notación ± 1) aumentado por $2k$ puntos axiales (codificados $(\pm\alpha, 0), (0, \pm\alpha)$) que permiten estimar la curvatura de la superficie de respuesta y nc puntos centrales (codificados $(0, 0)$). En esta investigación el diseño central compuesto es centrado (Figura 2.3), en el cual los puntos axiales adoptan una posición centrada en cada una de las caras del experimento ($\alpha = \pm 1$), requiriéndose tres niveles de estudio por cada factor.

Para el ajuste de la superficie de respuesta se utilizó la ecuación de segundo grado 2.4:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (\text{ec. 2.4})$$

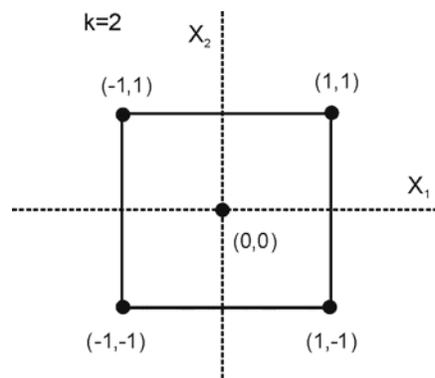


Figura 2.3: Diseño Central Compuesto Centrado para $k=2$ [14].

donde Y es la propiedad estudiada, X_1 y X_2 son los factores experimentales y β_0, \dots, β_5 son los coeficientes estimados usando el método de mínimos cuadrados.

Considerando que el objetivo de la presente tesis es estudiar la incidencia que genera a primeras edades la activación física y térmica de la escoria granulada de alto horno sobre la cinética de la reacción y las propiedades mecánicas de las pastas de cemento elaboradas con contenido variable de escoria y distintas relaciones a/mc , los diseños de experimentos de superficie de respuesta que se estudiaron están resumidos en la Tabla 2.4.

Los dos factores experimentales X_1 y X_2 del diseño fueron definidos según el objetivo perseguido en cada parte experimental de la investigación realizada. Seleccionados los niveles mínimos de los factores, el propio diseño de experimentos define los niveles máximos que completan el dominio y permite evaluar las propiedades estudiadas mediante el análisis de superficies de respuestas.

Para el procesamiento de los datos, la resolución de la ecuación de la superficie de respuesta, y la evaluación del modelo se utilizó el software Design-Expert® (Stat Ease Inc, MN, USA) que resuelve el modelo utilizando el método de mínimos cuadrados.

Tabla 2.4: Resumen de los diseños central compuesto utilizados para obtener las superficies de respuesta.

Objetivo			Relación a/mc	Tamaño de las partículas de la escoria	Temperatura de curado	Tamaño de las partículas y temperatura de curado
	Mínimo	Máximo				
Factores						
Contenido de escoria	0	80	X_1	X_1	X_1	40, 80
Relación a/mc	0.30	0.50	X_2	0.40	0.40	0.30, 0.40, 0.50
Finura de la escoria	460	900	460	X_2	460	X_2
Temperatura de curado	20	60	20	20	X_2	X_1
Edad de curado (días)	2	90	2, 7, 28, 90	2, 7, 28, 90	2, 7, 28, 90	2, 7, 28
Respuestas						
Resistencia a compresión			Y	Y	Y	Y
Resistencia a flexión			Y	Y	Y	

Mediante ANOVA, el modelo fue considerado estadísticamente significativo cuando el F-test, que representa una evaluación de la varianza del sistema con respecto a la varianza del residuo, fue mucho mayor que el valor obtenido para una probabilidad de 5 %. De acuerdo al grado de libertad y el error, el valor de F-test es obtenido de la tabla de la distribución de Fisher. Para medir la correlación entre los valores experimentales y los calculados por el modelo cuadrático, también se calculó el coeficiente R^2 admitiendo que la correlación es aceptable cuando R^2 es mayor a 0,81 ($R > 0,90$).

7.- Referencias

- 1.- B. Samet, M. Chaabouni. "Characterization of the Tunisian blast-furnace slag and its application in the formulation of a cement". Cement and Concrete Research, 34, (7), 1153-1159, 2004.
- 2.- H. Wan, Z. Shui, Z. Lin. "Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties". Cement and Concrete Research, 34, (1), 133-137, 2004.
- 3.- T.C. Powers. "The non evaporable water content of hardened Portland cement paste". ASTM Bulletin 158, 68-75, 1949.
- 4.- I. Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemical Publishing Co Inc, New York, 30-32, 1979.
- 5.- A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo I, Editorial LIMUSA, México, 1981.
- 6.- T.C. Powers, T.L. Brownyard. "Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste". ASTM Bulletin 22, Chicago, 1948.
- 7.- W. Chen, H.J.H. Brouwers. "The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement". Journal Material Science, 42, 444-464, 2007.
- 8.- W. Chen, H.J.H. Brouwers. "The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag". Journal Material Science, 42, 428-443, 2007.
- 9.- C.W. Tang. "Hydration properties of cement pastes containing high-volume mineral admixtures". Computers and Concrete, 7, (1), 17-38, 2010.
- 10.- D.M. Roy, G.M. Idorn. "Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete". ACI Journal, Nov-Dec, 444-457, 1982.
- 11.- N.J. Carino, H.S. Lew. "The Maturity Method: From Theory to Application". Journal of Cement, Concrete, and Aggregates", 6, (2), 61-73, 1984.
- 12.- T. Knudsen. "On particle size distribution in cement hydration". Proc.7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, II, 170-175, 1980.
- 13.- J.S. Barnett, M.N. Soutsos, S.G. Millard, J.H. Bungey. "Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies". Cement and Concrete Research, 36, (3), 434-440, 2006.
- 14.- G. Menéndez. "Aplicación del diseño de experimentos en la formulación de cementos compuestos". Tesis de Magíster, UNCPBA, 115p, 2006.
- 15.- D. Montgomery, G. Runger. "Probabilidad y Estadística Aplicadas a la Ingeniería". Mc Graw Hill, México, 787 p, 1996.
- 16.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Los diseños de Experimentos y la Tecnología del Hormigón". Revista de la Construcción, 7, (1), 94-104, 2008.

Anexo

En el presente Anexo se incluye la caracterización del cemento *CPN* y de los cementos con escoria granulada de alto horno (20, 40, 60 y 80 %). Para este fin se determinó el contenido de agua para pastas de consistencia normal (IRAM 1612), el tiempo de fraguado (IRAM 1619) y la resistencia mecánica (IRAM 1622); utilizando para esta evaluación la escoria suministrada comercialmente, que presenta finura Blaine $460 \text{ m}^2/\text{kg}$.

La relación a/mc de las pastas de consistencia normal (Tabla 2.5) varió entre 0.250 y 0.275. El incremento en la finura del cemento mezcla de $360 \text{ m}^2/\text{kg}$ (0 % de escoria) a $440 \text{ m}^2/\text{kg}$ (80 % de escoria) provocó sólo un aumento del 10 % del contenido de agua para alcanzar esta condición.

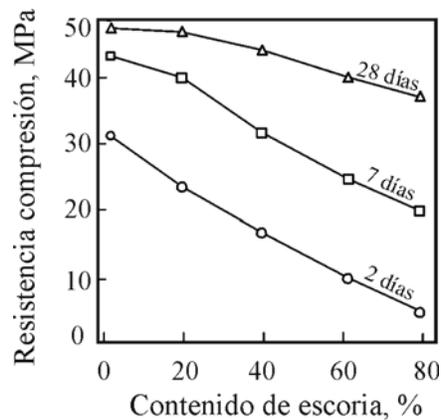
Las determinaciones del tiempo de fraguado de los cementos estudiados se realizaron de acuerdo a la norma IRAM 1619, con la aguja de Vicat. El tiempo inicial de fraguado se encuentra limitado en la norma IRAM 50000 en 45 minutos, en tanto que el final es limitado a 10 horas. Todos los cementos mezclas evaluados cumplen con este requisito (Tabla 2.5). Los valores registrados muestran que a medida que aumenta el contenido de escoria en el sistema se produce un incremento en la duración ($t_f - t_i$) y en el tiempo final de fraguado. Este comportamiento puede atribuirse a la menor velocidad de reacción de la adición.

Por otra parte, una de las propiedades más importantes que tiene un cemento es su resistencia, la cual es evaluada a través de ensayos normalizados. La norma IRAM 50000 distingue entre la resistencia a compresión normal (resistencia a 28 días) y la resistencia a temprana edad (2 ó 7 días) determinada en probetas prismáticas de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ de morteros normalizados, estableciendo tres categorías de resistencias *CP30*, *CP40* y *CP50*. Por tal razón, para determinar la resistencia mecánica de los cementos mezclas en estudio se prepararon morteros con relación a/mc igual a 0.50, según la norma IRAM 1622.

En la Tabla 2.5, se muestran los resultados obtenidos, clasificando según la norma IRAM 50000, como categoría *CP50* al cemento sin adición (*CPN*), como categoría *CP40* a los cementos con 20 y 40 % de reemplazo de escoria granulada de alto horno, y como *CP30* a aquellos con 60 y 80 % de adición. Por su parte, la Figura 2.4 grafica los valores registrados por los morteros.

Tabla 2.5: Características mecánicas y físicas de los cementos con escoria.

		<i>CPN</i>	<i>CPN+20E</i>	<i>CPN+40E</i>	<i>CPN+60E</i>	<i>CPN+80E</i>
Pasta de consistencia normal	Relación <i>a/mc</i>	0.25	0.25	0.26	0.27	0.275
	Tiempo de fraguado					
Tiempo de fraguado	Inicio [min]	144	143	164	126	87
	Final [h:min]	4:23	4:35	5:04	5:09	5:14
Resistencia a la flexión	2 días, MPa	5.8	5.5	4.5	2.5	1.2
	7 días, MPa	7.7	7.2	6.6	5.2	4.4
	28 días, MPa	7.7	7.5	7.5	7.7	7.4
Resistencia a la compresión	2 días, MPa	31.6	23.0	17.6	9.0	4.0
	7 días, MPa				21.0	19.0
	28 días, MPa	50.0	47.5	46.1	41.6	33.4

**Figura 2.4:** Resistencia a compresión de morteros con cementos mezclados estudiados (IRAM1622).

Efecto de la relación a/mc sobre el desarrollo de la hidratación de pastas con escoria

1.- Introducción

La evolución de la hidratación de las pastas de cemento con escoria granulada de alto horno depende de: las características propias de la adición (finura, composición y reactividad), las proporciones de la mezcla (contenido de escoria, relación a/mc , presencia de activadores alcalinos) y las condiciones de curado (humedad y temperatura). En este sentido, si las características físicas y químicas de la escoria se mantienen constantes, y las condiciones de curado no se modifican, la cantidad de escoria que podrá hidratarse dependerá del espacio disponible para el desarrollo de su reacción y en consecuencia de la relación a/mc .

Chidiac y Panesar [1] han determinado que la cantidad de agua químicamente combinada y en consecuencia, la hidratación de pastas con contenidos variables de escoria y relación a/mc de 0.31 y 0.40, decrece sustancialmente con el incremento del contenido de escoria y la disminución de la relación a/mc . Este comportamiento puede ser atribuido a la limitación del espacio disponible para la disolución y precipitación de los productos de hidratación [2]. Resultados similares fueron informados por Lumley *et al.* [2], quienes han determinado que la cantidad de escoria reaccionada en pastas elaboradas con 8 % de cemento, 92 % de escoria y relación a/mc de 0.30 sólo alcanzaba al 30 % a los 2 años, mientras que este valor se incrementa a 65 % cuando el contenido de adición en la pasta era de 30 % y la relación a/mc 0.60. De esta manera, la relación a/mc modifica la hidratación desarrollada de pastas de cemento con contenidos variables de escoria.

Si se considera que la relación a/mc es una expresión equivalente a $a/(c+k*escoria)$, donde k es el coeficiente que representa la eficiencia de la escoria y que las partículas de escoria son generalmente menos reactivas que las partículas del cemento portland, en el inicio de la hidratación el valor de k tiende a 0, produciendo un aumento de la relación a/mc efectiva [3], que incrementa la porosidad y disminuye la resistencia inicial de la pasta. Con el transcurso de la hidratación de la adición, el valor de k tiende a 1 generando una matriz más densa y homogénea que mejora las propiedades mecánicas y durables de la pasta [4].

Sin embargo, la resistencia alcanzada por el hormigón elaborado con cemento con escoria también dependerá de la relación a/mc empleada, pues se ha observado que este material registra menores pérdidas de resistencia que el hormigón de cemento portland sin adición frente al aumento de la relación a/mc [4]. Los estudios realizados por Malhotra [5] en hormigones elaborados con 45 y 65 % de escoria determinaron que la resistencia de los hormigones con escoria es particularmente menor en las primeras edades y esta tendencia es más marcada para relaciones a/mc en el orden de 0.30-0.38.

No obstante, la resistencia de hormigones con relación a/mc (0.56) a edades avanzadas, alcanza o excede la resistencia del hormigón con cemento portland sin adición, mientras que la resistencia del hormigón con escoria y baja relación a/mc , independiente de la edad resulta menor que la obtenida por el hormigón sin adición. Esto es atribuido a que durante la reacción del cemento portland y la escoria se requiere mayor espacio disponible para alojar los productos de hidratación [6].

En el presente capítulo se evalúa el efecto de la relación a/mc sobre el mecanismo de hidratación y propiedades mecánicas, de pastas con contenido variable de escoria granulada de alto horno. Con este propósito, se elaboraron pastas de cemento con reemplazo de escoria granulada de alto horno (0 a 80 %) y distinta relación a/mc (0.30, 0.40 y 0.50), siendo las mismas curadas a 20 °C.

La influencia de cada variable en la resistencia mecánica fue determinada a partir del análisis de las superficies de respuesta resultantes del diseño de experimentos. La evolución de la hidratación se estudió a través del contenido de agua no evaporable y el cálculo de la cantidad de escoria reaccionada. Complementariamente se determinaron los productos de hidratación por medio de DRX.

2.- Diseño de experimentos

Para el estudio de la influencia de la relación a/mc sobre las propiedades del cemento con escoria se adoptó un diseño de experimentos central compuesto centrado [7], en la cual las variables experimentales son el contenido de escoria granulada de alto horno (0 a 80%) y la relación a/mc (0.30, 0.40 y 0.50), las cuales se denominan X_1 y X_2 , respectivamente.

La Figura 3.1 muestra el dominio definido por los puntos experimentales (●) y los puntos de ajuste (○) que conforman el diseño de experimentos adoptado. A partir de este sistema, la resistencia mecánica se evaluó utilizando el análisis de las superficies de respuesta.

La modelización de la resistencia a compresión y flexión se efectuó a través de un modelo de segundo orden con la siguiente ecuación:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde: Y es la resistencia a compresión o a flexión evaluada para cada edad, X_1 y X_2 son las variables experimentales y β_0, \dots, β_5 son los coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados que se informan en la Tabla 3.1.

El coeficiente R^2 (Tabla 3.1) fue mayor a 0.91 indicando una buena correlación entre los valores experimentales y calculados. La máxima diferencia entre la resistencia a compresión experimental y calculada fue de $\pm 7.2 \%$, mientras que esta diferencia para la resistencia a flexión fue de $\pm 7.7 \%$. Todos los valores de $Prob > F$ (Test de Fischer) para las distintas edades estudiadas, fueron menores que 0.05 indicando que el modelo es significativo (Tabla 3.1).

3.- Efecto sobre la resistencia

3.1.- Resistencia a compresión

En la Tabla 3.2, se informan los valores experimentales obtenidos de la resistencia a compresión de las pastas elaboradas, a las distintas edades estudiadas, mientras que la Figura 3.2 muestra las curvas de isorrespuestas de la resistencia a compresión de las pastas estudiadas hasta la edad de 90 días, correspondiendo el paso de las curvas al 10 % de la máxima resistencia obtenida a cada edad.

A 2 días (Figura 3.2a), puede observarse para cada relación a/mc la disminución de resistencia que se registra a medida que el contenido de escoria en el cemento mezcla se incrementa. Esto es, para la relación a/mc de 0.30 la pasta CPN registra una resistencia de 60.67 MPa, la pasta $CPN+40E$ de 37.02 MPa (39 % menor), mientras que la pasta $CPN+80E$ sólo alcanza 11.01 MPa (81 % menor). Para las pastas con relación a/mc de 0.50, estas disminuciones para esos contenidos de escoria con respecto a la pasta CPN fueron del 28 % ($CPN+40E$) y 75 % ($CPN+80E$), respectivamente.

También puede observarse a través de las superficies de respuesta, que para un determinado contenido de escoria a medida que la relación a/mc disminuye se produce un incremento en la resistencia de las pastas, y que este aumento se atenúa con el incremento del contenido de la adición.

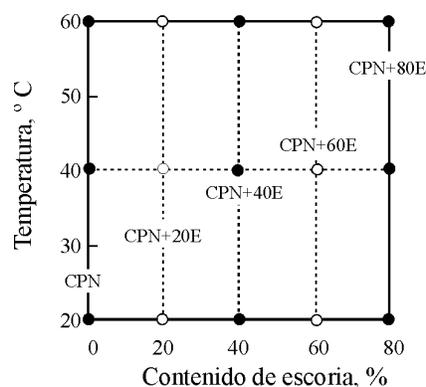


Figura 3.1: Dominio de los cementos con adiciones estudiados.

Tabla 3.1: Coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados, R^2 y Test de Fischer ($Prob > F$).

Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión						R^2	$Prob > F$
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	74.9	-1.24	56.7	-1.08*	-327.6	2.22	0.99	0.0001
7	166.4	-0.32	-434.2	-2.77*	397.5	0.20	0.98	0.0001
28	185.4	-0.28	-424.9	-3.43*	349.5	0.70	0.96	0.0001
90	162.6	-0.04	-281.6	-5.91*	175.9	0.62	0.96	0.0001
Edad, días	Coeficientes resistencia a flexión						R^2	$Prob > F$
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	10.7	-0.08	5.8	-0.01*	-31.5	0.06	0.97	0.0001
7	8.8	0.01	14.8	-0.48*	-32.0	-0.06	0.91	0.0002
28	19.7	-0.04	-25.9	-0.28*	11.7	0.08	0.92	0.0001
90	22.4	-0.04	-33.8	-0.31*	20.2	0.10	0.94	0.0001

(*) el número informado * 10^{-3} **Tabla 3.2:** Resistencia a compresión de las pastas.

Tipo de cemento	Resistencia a compresión, MPa											
	a/mc =0.30				a/mc =0.40				a/mc =0.50			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d
<i>CPN</i>	60.67	69.30	87.33	95.18	46.14	56.95	69.00	75.22	19.98	47.65	60.14	64.93
<i>CPN+20</i>	52.42	65.33	91.74	95.44	39.52	54.48	73.09	81.31	19.07	44.66	60.80	69.60
<i>CPN+40</i>	37.02	60.53	81.36	89.42	28.86	41.20	65.18	81.60	14.42	34.20	58.60	68.19
<i>CPN+60</i>	23.01	45.25	65.76	74.99	18.45	28.39	56.51	67.18	8.99	22.30	50.28	59.16
<i>CPN+80</i>	11.01	33.62	64.51	72.64	9.20	19.30	50.83	55.60	4.99	16.26	43.65	49.86

Así, para valores de $X_1 < 40\%$ las curvas de isorrespuestas se presentan más próximas entre sí, mientras que para las variables $0.30 < X_2 < 0.40$ y $X_1 > 40\%$ las mismas tienden a alinearse con respecto a la variable X_2 , indicando una menor influencia de la relación a/mc sobre la resistencia en esta zona del dominio estudiado. Por último, la pasta *CPN+20E* presenta un incremento de la resistencia del 175 % entre la máxima y mínima relación a/mc , mientras que las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E* registran un aumento del 157 y 120 %, respectivamente.

A 7 días (Figura 3.2b), la disminución de la resistencia que ocasiona la incorporación de escoria para las distintas relaciones a/mc es menor a las registradas a 2 días. Así, para la relación a/mc de 0.30 la pasta *CPN+40E* presenta una disminución de la resistencia de 13 % con respecto a la registrada por la pasta *CPN*, mientras que este valor para la pasta *CPN+80E* es 51 %. Por otra parte, las superficies de isorrespuestas presentan un cambio en la pendiente con respecto a las registradas a 2 días, indicando que para un determinado contenido de adición se producen menores ganancias de resistencia a medida que la relación a/mc disminuye. Así, la pasta *CPN+20E* presentan un incremento de la resistencia de 46 % entre la máxima y mínima relación a/mc , mientras que este aumento para la pasta *CPN+80E* es de 106 %.

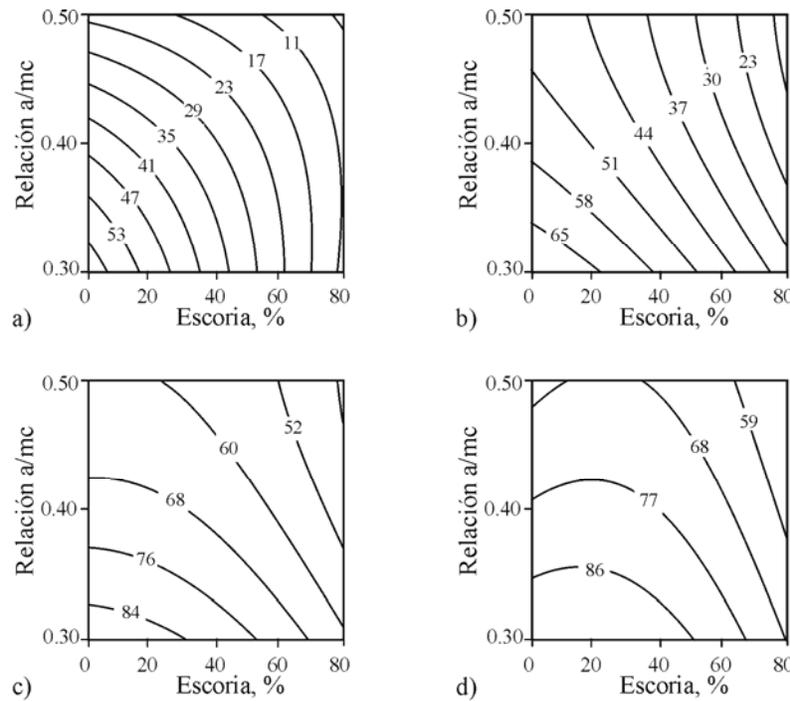


Figura 3.2: Curvas de isorrespuestas de la resistencia a compresión de las pastas. a) 2 días, b) 7 días, c) 28 días y d) 90 días.

A 28 días (Figura 3.2c), para una relación a/mc determinada y valores de $X_1 < 40\%$, la resistencia alcanzada por las pastas es del mismo orden, pues cuando la relación a/mc es de 0.30, 0.40 y 0.50 la resistencia registrada se encuentran entre 86 ± 5 , 70 ± 4 y 60 ± 2 MPa, respectivamente. Mientras que para $X_1 > 40\%$ este comportamiento varía, indicando que para contenidos medios y altos de escoria las dos variables influyen sobre la resistencia alcanzada por las pastas.

A 90 días (Figura 3.2d) las curvas de isorrespuestas presentan un comportamiento similar al registrado a los 28 días. Para valores de $X_1 > 40\%$ y cualquier valor de la variable X_2 , existe una mayor influencia de las variables sobre la resistencia a compresión alcanzada por las pastas.

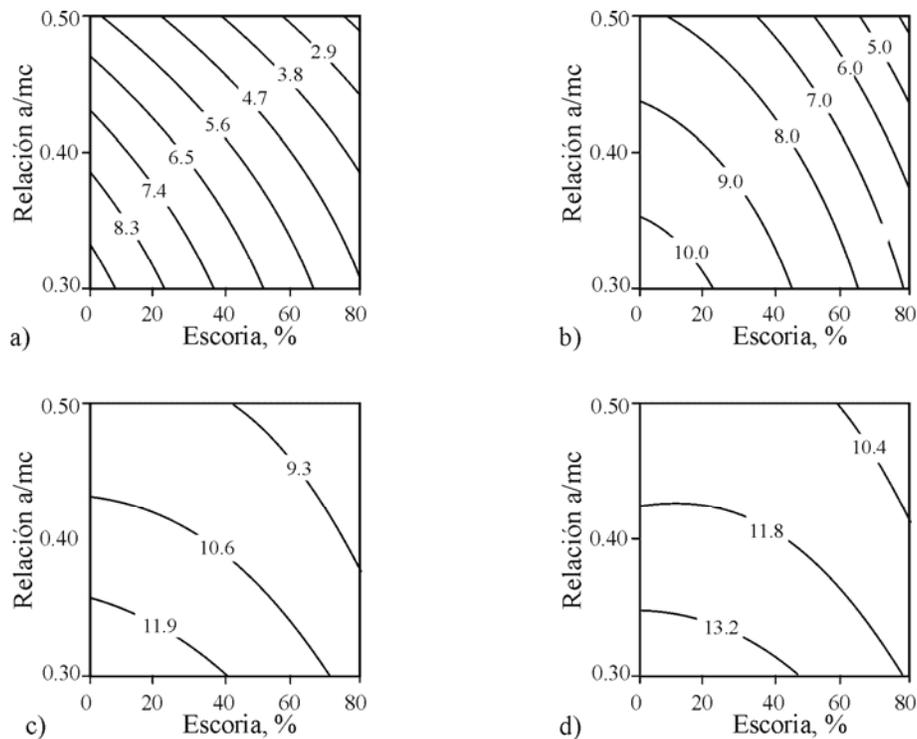
Por último, analizando en su conjunto la Figura 3.2 puede observarse que, las zonas delimitadas por cada superficie de respuesta son mayores a medida que aumenta la edad. Es decir, que para alcanzar un determinado nivel resistente existe una mayor cantidad de combinaciones posibles de valores de X_1 y X_2 .

3.2.- Resistencia a flexión

En la Tabla 3.3, se muestran los valores experimentales de la resistencia a flexión obtenidos para cada una de las pastas que forman el diseño de experimento. A su vez, la Figura 3.3 muestra las curvas de isorrespuestas de la resistencia a flexión de las pastas estudiadas a 2, 7, 28 y 90 días.

Tabla 3.3: Resistencia a flexión de las pastas.

Tipo de cemento	Resistencia a flexión, MPa											
	a/mc =0.30				a/mc =0. 40				a/mc =0.50			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28 d	90d	2d	7d	28 d	90 d
<i>CPN</i>	9.48	10.00	13.10	14.50	8.20	9.66	10.86	11.95	5.49	7.49	9.27	10.28
<i>CPN+20</i>	8.25	10.47	12.36	13.70	7.65	10.26	11.99	12.61	4.74	7.99	9.67	11.18
<i>CPN+40</i>	7.00	8.75	11.55	13.05	5.83	8.62	10.64	12.22	3.90	6.90	9.33	10.72
<i>CPN+60</i>	6.46	8.15	11.15	12.51	3.80	5.91	9.00	10.77	2.58	5.21	8.93	10.47
<i>CPN+80</i>	4.80	7.57	10.54	12.08	3.50	5.45	8.89	10.51	2.11	4.05	8.03	9.65

**Figura 3.3:** Curvas de isorespuestas de la resistencia a flexión de las pastas. a) 2 días, b) 7 días, c) 28 días y d) 90 días.

A 2 días (Figura 3.3a), la resistencia a flexión presenta un comportamiento similar al registrado por la resistencia a compresión, pues cuando la relación a/mc es 0.50 se produce una disminución de la resistencia con el aumento en el contenido de escoria, alcanzando a ser del orden del 62 % para la pasta *CPN+80E* (2.11 MPa); mientras que cuando la relación a/mc es menor, las pastas con escoria registran menores disminuciones de la resistencia a flexión con respecto al valor alcanzado por la pasta *CPN*. Así, para las relaciones a/mc de 0.30 y 0.40, las pastas con *CPN+80E*, alcanzan disminuciones en el orden del 49 y 57 %, respectivamente.

A 7 días (Figura 3.3b), puede observarse que una resistencia igual o mayor a la resistencia registrada por la pasta *CPN* con relación *a/mc* de 0.30 puede alcanzarse con valores de $X_1 < 20\%$ y $0.30 < X_2 < 0.35$ (curva de isorrespuestas > 10.0 MPa). Sin embargo, a medida que el contenido de escoria en la pasta se incrementa es necesario disminuir la relación *a/mc* de las pastas para alcanzar una resistencia similar a la registrada por la pasta *CPN* y una determinada relación *a/mc*. Por ejemplo, para obtener una resistencia similar a la obtenida por la pasta *CPN* y relación *a/mc* de 0.40 (9-10 MPa) con $X_1 = 40\%$, los valores de X_2 deben estar comprendidos entre 0.30 y 0.35, en tanto que para alcanzar una resistencia en el orden a la registrada por la pasta *CPN* y relación *a/mc* de 0.50 (9-8 MPa) con $X_1 = 60\%$ es necesario que $X_2 < 0.35$. Pero, si $X_1 = 80\%$ aún con $X_2 = 0.30$ no es posible alcanzar una resistencia dentro de esta zona de isorrespuesta.

Por último, para valores de $X_1 > 40\%$ y $0.40 < X_2 < 0.50$, las curvas de isorrespuestas se encuentran más próximas entre sí, indicando que existe una mayor influencia conjunta de las variables sobre la resistencia alcanzada por las pastas.

A 28 y 90 días (Figura 3.c y Figura 3.d), las curvas de isorrespuestas presentan contornos similares entre sí, obteniéndose para valores de $X_1 > 60\%$ menores disminuciones de la resistencia a medida que aumenta la relación *a/mc* con respecto a la alcanzada por la pasta *CPN*. Así a los 90 días, las disminuciones registradas por la pasta *CPN+80E* con respecto a la obtenidas por la pasta *CPN* son de 17, 12 y 7 % para las relaciones *a/mc* de 0.30, 0.40 y 0.50, respectivamente.

Realizando el análisis conjunto de la Figura 3.3 se puede observar el mismo comportamiento registrado frente a la resistencia a compresión, pues a medida que aumenta la edad para alcanzar un determinado nivel resistente existen mayores combinaciones de valores de X_1 y X_2 posibles.

4.- Efectos sobre la hidratación

4.1.- Contenido de agua no evaporable

La Tabla 3.4 informa los valores experimentales y la Figura 3.4 muestra la evolución del contenido de agua no evaporable de las pastas elaboradas con 0, 40 y 80 % de escoria y relación *a/mc* de 0.30, 0.40 y 0.50 a las edades estudiadas.

Tabla 3.4: Contenido de agua no evaporable de las pastas (W_n).

Tipo de cemento	Wn, %											
	a/mc =0.30				a/mc =0.40				a/mc =0.50			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d
<i>CPN</i>	9.54	11.32	12.62	14.34	11.44	13.27	15.60	16.61	13.44	17.00	17.90	18.40
<i>CPN+40</i>	6.58	8.89	11.71	12.48	7.87	11.64	14.42	16.15	9.72	13.65	16.34	18.44
<i>CPN+80</i>	4.35	6.52	9.09	9.38	5.38	7.38	10.35	12.86	6.19	7.98	11.35	13.42

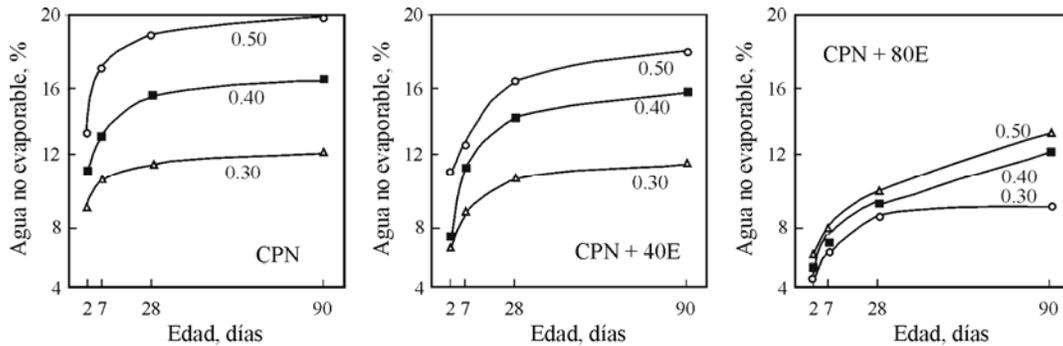


Figura 3.4: Agua no evaporable de las pastas con distintas relaciones a/mc . a) *CPN*, b) *CPN + 40E* y c) *CPN + 80E*.

La pasta *CPN* con diferentes relaciones a/mc (Figura 3.4a) muestra que a todas las edades se produce un incremento de este parámetro con el aumento de la relación a/mc . A 2 días las pastas con a/mc de 0.40 y 0.50 registran un contenido de agua no evaporable 20 y 41 % mayor que el obtenido en las pastas con relación 0.30; siendo estos valores a 90 días de 16 y 28 %, respectivamente.

A 2 días, comparando los valores del contenido de agua no evaporable de las pastas *CPN*, *CPN+40E* y *CPN+80E* (Figura 4a, b y c) y todas las relaciones a/mc , puede observarse que a medida que aumenta el contenido de escoria en el cemento disminuye sustancialmente el contenido de agua no evaporable. Esto es, para la relación de a/mc 0.30, las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E* registran disminuciones del orden del 31 y 54 % con respecto al valor alcanzado por la pasta *CPN*.

En las pastas elaboradas con igual porcentaje de escoria, cuando se incrementa la relación a/mc se registran aumentos en el contenido de agua no evaporable (Figuras 3.4b y c). Así, a 2 días el agua no evaporable de la pasta *CPN+40E* crece 7 y 67 % para las relaciones de 0.40 y 0.50 con respecto a la registrada por la pasta con relación a/mc de 0.30, mientras que estos incrementos para la pasta *CPN+80E* son del 24 y 42 %, respectivamente.

Para la pasta *CPN+40E* (Figura 3.4b), en todas las edades a medida que aumenta la relación a/mc se producen importantes incrementos en el contenido de agua no evaporable, siendo los valores obtenidos por la pasta con relación a/mc de 0.50 entre 28 y 47 % mayor a los registrados por la pasta con relación a/mc de 0.30, mientras que estos valores para la pasta con relación a/mc de 0.40 son entre 12 y 23 % mayor. En tanto que, estos aumentos para la pasta *CPN+80E* (Figura 3.4c) resultan considerablemente menores. Por ejemplo, el contenido de agua no evaporable para las pastas elaboradas con relación a/mc de 0.50 es entre 4 y 13 % mayor a las registradas con la relación a/mc de 0.40, mientras que con respecto a las pastas con relación a/mc de 0.30 estos valores resultan entre 18 y 30 % mayor. En lo referente a la pasta elaborada con 80 % de escoria en la Figura 3.4c se puede observar que cuando la relación a/mc es 0.40 ó 0.50 se produce un incremento de este parámetro en el orden del 20 % entre los 28 y 90 días, mientras que los valores permanecen prácticamente constante cuando la relación a/mc es 0.30.

4.2.- Productos de hidratación

La Figura 3.5 muestra los diagramas de DRX correspondiente a 90 días de las pastas *CPN*, *CPN+40E* y *CPN+80E* y relación *a/mc* 0.30, 0.40 y 0.50.

En las pastas *CPN* los compuestos de hidratación detectados fueron: hidróxido de calcio (*CH*) y ettringita (*E*), en tanto que también pudo determinarse la presencia de ferroatuminato tetracálcico (*C₄AF*) procedente del cemento sin hidratar. Estos mismos compuestos fueron hallados en las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E* en las que además se detectó una fase similar a la hidrotalcita (*HT*) [8,9], resultante de la hidratación de la escoria.

5.- Discusión de los resultados

Investigaciones previas [10,11] han demostrado que para una temperatura de curado de 20 °C, la incorporación de escoria al cemento produce un aumento en el contenido de agua no evaporable en las primeras edades, debido al efecto filler; y en las edades más avanzadas dado por la hidratación de la adición.

Sin embargo, para elevados contenidos de escoria en el cemento, el efecto físico no puede compensar el efecto de dilución del mismo producido por la menor cantidad de material inicialmente reactivo, y genera un aumento en la relación *a/mc* efectiva y una disminución en el contenido de agua no evaporable [12], que ocasiona las importantes disminuciones de resistencias observadas a 2 días (Figuras 3.2a y 3.3a) para una determinada relación *a/mc*.

Los resultados obtenidos en el contenido de agua no evaporable permiten determinar que, si bien las pastas de cemento con escoria granulada de alto horno muestran un paulatino incremento de la hidratación con la edad, su contribución es apreciable luego de los 7 días.

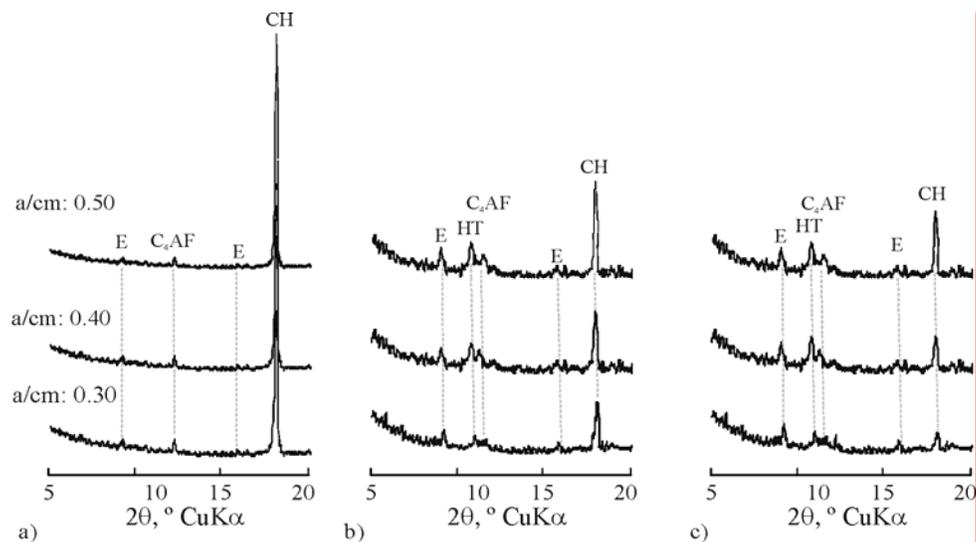


Figura 3.5: DRX de las pastas con relación *a/mc* de 0.30, 0.40 y 0.50. a) Pasta *CPN*, b) Pasta *CPN+40E* y c) Pasta *CPN+80E*.

La escoria reacciona generando productos de hidratación esencialmente similares a los obtenidos por el cemento portland [13] pero con menor contenido de CH [14], produciendo el refinamiento de poros en la pasta de cemento y un aumento de la resistencia [3]. Así a edades más avanzadas, es posible para una determinada relación a/mc aumentar el contenido de escoria para alcanzar un nivel resistente dado.

La Figura 3.6 muestra el máximo contenido de escoria que se puede incorporar al cemento en función de cada una de las relaciones a/mc , para alcanzar una resistencia mecánica mayor al 90 % de la registrada por la pasta CPN para cada una de la relaciones a/mc . Se puede observar que a medida que aumenta la edad se incrementa el contenido de escoria que se puede incorporar al cemento para alcanzar un determinado nivel resistente. Pero este contenido máximo también es función de la relación a/mc , pues a medida que este parámetro disminuye, el contenido de escoria decrece. Este comportamiento puede atribuirse a que la hidratación de la escoria decrece con la disminución de la relación a/mc , siendo este efecto más pronunciado para relaciones a/mc menores a 0.40.

A partir del modelo de Chen *et al.* [15], fue posible estimar los volúmenes de las fases (Figura 3.7) y su correspondiente relación gel-espacio (X), de las pastas hidratadas a 90 días con 0, 40 y 80 % de escoria y relaciones a/mc de 0.30, 0.40 y 0.50, en función del grado de hidratación alcanzado por las pastas; destacando que el modelo aplicado sobrestima el volumen de la porosidad capilar calculado con respecto al valor experimental (aprox. 8 %) [16].

La Figura 3.7 muestra que para un mismo contenido de escoria, al incrementar la relación a/mc se incrementa el grado de hidratación de la escoria como también el volumen correspondiente a la porosidad capilar. Este resultado corrobora el comportamiento mecánico que se visualiza a través de las curvas de isorrespuestas a esta edad (Figura 3.2d y 3.3d); donde las resistencias son menores a medida que se incrementa el contenido de adición y aumenta la relación a/mc debido a la mayor porosidad capilar.

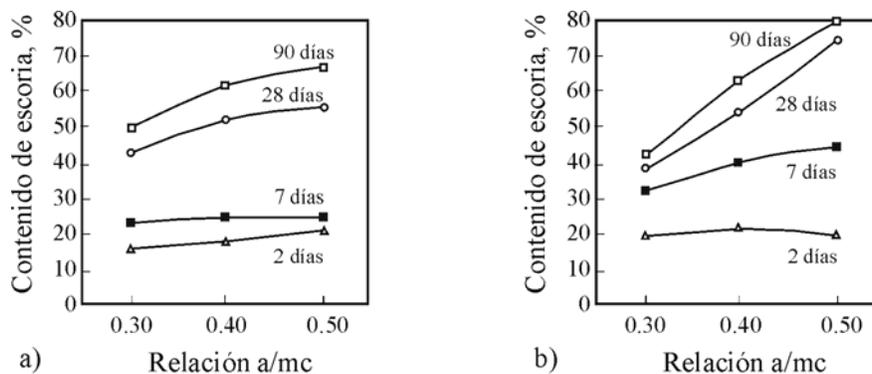


Figura 3.6: Contenido de escoria en función de la relación a/mc para alcanzar una resistencia mayor al 90% de la pasta CPN . a) Resistencia a compresión y b) Resistencia a flexión.

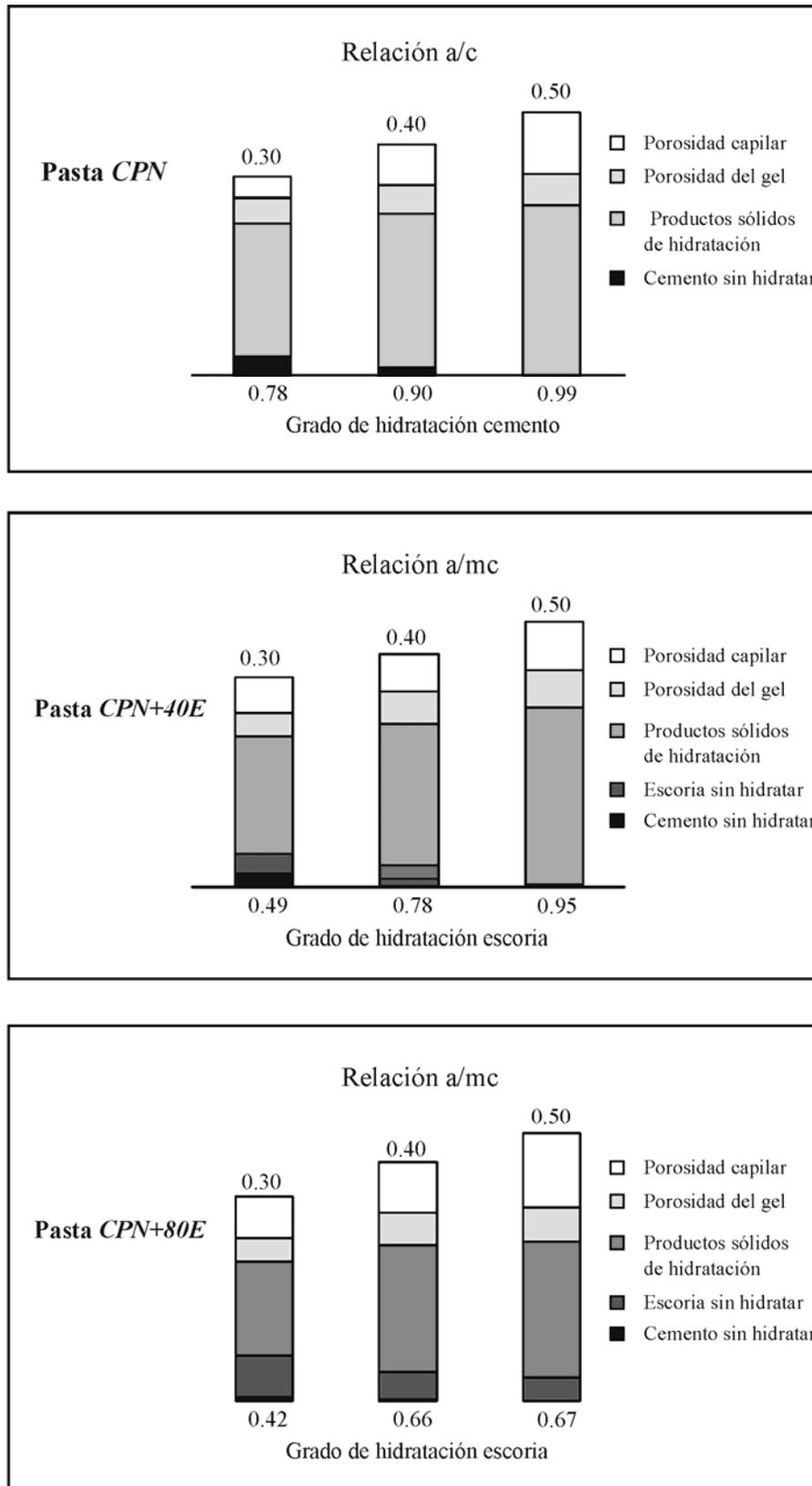


Figura 3.7: Composición en volumen de las pastas CPN, CPN+40E y CPN+80E a 90 días.

Tabla 3.5: Contenido de escoria que ha reaccionado a 90 días.

Muestra	CPN+40E			CPN+80E		
	0.30	0.40	0.50	0.30	0.40	0.50
Cantidad de escoria reaccionada, %	20	31	36	36	50	58

De esta manera, un aumento del grado de hidratación de las pastas con igual contenido de adición no necesariamente conducirá a un mejor comportamiento mecánico de las mismas, pues en estos casos, este comportamiento está gobernado en mayor medida por el espacio disponible para el desarrollo de los productos de hidratación y la porosidad que se obtenga que por el grado de hidratación alcanzado.

Por otra parte, la Tabla 3.5 muestra la cantidad de escoria que ha reaccionado a la edad de 90 días. En la misma se puede observar que con el aumento del contenido de escoria en el cemento se produce un incremento de la cantidad de escoria reaccionada para cada relación a/mc [17].

El grado de reacción de la escoria no sólo depende de la relación a/mc , sino también del porcentaje de reemplazo de la adición [18]. Esto está ocasionado principalmente a la limitación del espacio disponible para la disolución y precipitación de los productos de hidratación [2], debido a que el CSH generado durante a hidratación de la escoria ocupa mayor volumen que el correspondiente al cemento portland sin adición [18] y no por la falta de CH dado que a 90 días aún existe CH en el sistema (Figura 3.5).

Además, también se puede ver que para la pasta $CPN+40E$, el contenido de escoria que ha reaccionado crece 1.8 veces cuando la relación a/mc aumenta de 0.30 a 0.50, mientras que este valor para la pasta $CPN+80E$ es de 1.6 veces.

Por último, la Figura 3.8 muestra la resistencia a compresión de las pastas estudiadas hasta 90 días, en función de la relación gel-espacio (X).

La ecuación representativa de esta relación queda determinada por:

$$Y = 159.11 X^{2.87} \quad (\text{ec. 3.2})$$

donde: Y es la resistencia a compresión y X la relación gel-espacio.

A partir de la ecuación 3.2, se desprende que cuando $X=1$ la máxima resistencia que pueden alcanzar las pastas es 159.11 MPa. A su vez, la constante n tiene un valor de 2.87, valor comprendido entre 2.6 y 3.0 según lo indicado por la bibliografía [19].

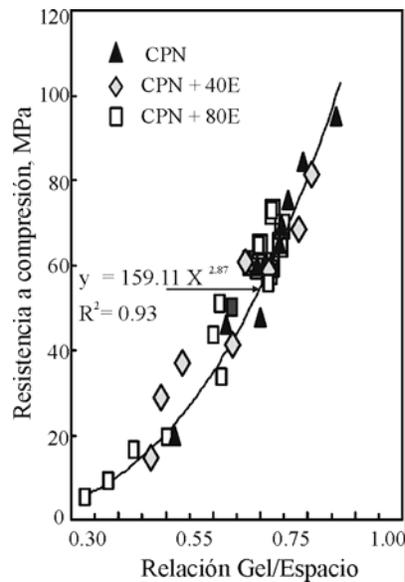


Figura 3.8: Resistencia a compresión en función de la relación gel-espacio de las pastas con relación a/mc de 0.30, 0.40 y 0.50 CPN , $CPN+40E$ y $CPN+80E$, a 90 días.

6.- Conclusiones

En función de los resultados obtenidos en pastas de cemento con contenido variable de escoria granulada de alto horno y distintas relaciones a/mc , se puede concluir que:

A 2 días, para alcanzar una resistencia similar a la obtenida por la pasta CPN en cada relación a/mc el contenido de escoria que se incorpore al cemento debe ser menor al 20 %, pues para contenidos mayores el aumento en la relación a/mc efectiva no puede ser compensado por el efecto filler producido por la adición.

A edades avanzadas, el contenido de escoria a incorporar para alcanzar un determinado nivel resistente es función de la relación a/mc , pues a medida que este parámetro disminuye, la cantidad de escoria que reacciona es menor. Las pastas con igual contenido de escoria registran menores ganancias de resistencia a medida que la relación a/mc decrece, debido a la limitación del espacio disponible para la disolución y precipitación de los productos de hidratación

El aumento del grado de hidratación de las pastas con escoria que se produce cuando se incrementa la relación a/mc , no necesariamente conducirá a un mejor comportamiento mecánico de las mismas, pues en estos casos, este comportamiento está gobernado en mayor medida por la porosidad que se obtenga que por el grado de hidratación alcanzado.

7.- Referencias

- 1.- S. Chidiac., D. Panesar. "Evolution of mechanical properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag and effects on the scaling resistance test at 28 days". Cement and Concrete Composites, 30, (2), 63-71, 2008.

- 2.- J. S. Lumley, R. S. Gollop, G. K. Moir, H.F.W. Taylor. "Degree of reaction of the slag in some blends with Portland cements". Cement and Concrete Research, 26, (1), 139-151, 1996.
- 3.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Hormigones con cementos compuestos ternarios. Parte II: Mecanismos de transporte". Materiales de Construcción, 57, (285), 31-43, 2007.
- 4.- ACI 233. "Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete", ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- 5.- M. Malhotra. "Properties of Fresh and Hardened Concrete Incorporating Ground, Granulated, Blast Furnace Slag. Supplementary Cementing Materials for Concrete". V.M. Malhotra, Canadá. Chapter 5, 291-333, 1987.
- 6.- J.I. Escalante., L. Gómez, K.K. Ojal, G. Mendoza, H. Mancha, J. Méndez. "Reactivity of blast-furnace slag in portland cement blends hydrated under different conditions". Cement and Concrete Research, 31, (10), 1403-1409, 2001.
- 7.- D. Montgomery, G. Runger. "Probabilidad y Estadística Aplicadas a la Ingeniería". Mc Graw Hill, México, 787p, 1996.
- 8.- T. Ramlochan, M.D.A. Thomas, R.D. Hooton. "The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature. Part II: Microstructural and microchemical investigations". Cement and Concrete Research, 34, (8), 1341-1356, 2004.
- 9.- F. Massazza, M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc.9th International Congress on the Chemistry of Cement, Nueva Delhi, India, I, 383-446, 1992.
- 10.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag". Cement and Concrete Composites, 25, (1), 61-67, 2003.
- 11.- M.F. Carrasco, G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Cementos a medida con material calcáreo y escoria granulada de alto horno: Optimización de la resistencia". Revista de la Construcción, Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica de Chile. 4, (1), 24-34, 2005.
- 12.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Concretes with ternary cements. Part I: Early stage and mechanical strength". Materiales de Construcción, 56, (284), 55-67, 2006.
- 13.- X. Wu, W.Jiang, M Daimon. "Early Activation and Properties of Slag". Cement and Concrete Research, 28, (6), 961-974, 1990.
- 14.- K.C. Narang. "Portland and Blended Cement". Proc.9th International Congress on the Chemistry of Cement, Nueva Delhi, India, I, 213-257, 1992.
- 15.- W. Chen, H.J.H. Brouwers. "The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement". Journal Material Science, 42, 444-464, 2007.
- 16.- W. Chen, H.J.H. Brouwers. "The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag". Journal Material Science, 42, 428-443, 2007.
- 17.- A.F. Battagin. "Influence of degree of hydration of slag on slag cements". Proc.9th International Congress on the Chemistry of Cement, Nueva Delhi, India, I, 166-172, 1992.
- 18.- C.W. Tang. "Hydration properties of cement pastes containing high-volume mineral admixtures". Computers and Concrete, 7, (1), 17-38, 2010.
- 19.- P.K. Mehta, P. Monteiro. "Concrete: Structure, Properties and Materials". Prentice Hall, Inc, New Jersey. 279 p.USA, 1993.

Influencia del tamaño de las partículas de la escoria sobre la hidratación inicial de los cementos mezclas

1.- Introducción

En el Capítulo 3 se ha determinado que el empleo de escoria granulada de alto horno en la formulación de cementos compuestos conduce a una menor velocidad de hidratación del sistema y a una disminución de las propiedades resistentes a temprana edad, a medida que aumenta el nivel medio de adición en el cemento. La incorporación de escoria produce tres efectos: dilución, filler y la reacción cementante cuya importancia sobre el proceso de hidratación varía en función del tiempo, dependiendo de las proporciones de la mezcla, y de las características físicas y químicas de los materiales [1-3]. El efecto de dilución del cemento portland se encuentra presente durante toda la hidratación; el efecto de filler (aceleración en la reacción del clinker portland) es preponderante en las primeras edades y la reacción cementante, generalmente se encuentra diferida en el tiempo. Las consecuencias negativas del efecto de dilución, tiende a ser compensado en principio por el efecto de filler, y posteriormente, por la reacción cementante. El grado de compensación entre estos efectos, depende fundamentalmente de la reactividad (morfología, mineralogía, tamaño) y de la cantidad de adición [4].

Considerando que la hidratación comienza sobre la superficie de las partículas de la escoria, el área superficial de la misma compone el material latente para reaccionar. De este modo, la velocidad y el grado de hidratación que se podrá alcanzar, dependen entre otras razones de la superficie específica y la distribución de tamaño de las partículas de escoria granulada de alto horno. Wang *et al.* [5] han determinado que estos parámetros afectan considerablemente la reactividad, remarcando la influencia fundamental de la fracción de partículas con tamaño menor a 20 μm , para el desarrollo de resistencia a edades tempranas. Por su parte, Mehta [6] destaca el rol primordial que cumplen las partículas de tamaño menor a 10 μm , en la contribución de la resistencia mecánica a las primeras edades; mientras que las partículas cuyo tamaño se encuentra comprendido entre 10 y 45 μm contribuyen en la hidratación a edades tardías y las partículas que superan este tamaño no se hidratan completamente.

A temprana edad, el incremento de la resistencia puede obtenerse a partir de la activación física de la escoria. En hormigones elaborados con 70 % de escoria, cuando se duplica su finura puede aumentarse la resistencia a compresión un 215 % a 7 días [7]. El aumento de la finura de la adición permite la obtención de hormigones de alta resistencia con elevado contenido de la adición [4].

Otros autores [3, 8-11] también consideran que la resistencia a compresión de los cementos con escoria se incrementa con el aumento de la finura de la adición. Por ejemplo, Niu *et al.* [12] analizando el efecto del empaquetamiento de cementos con contenidos de 20 a 70 % de escorias y finuras Blaine de 300-800 m²/kg, concluyeron que a 3 días el grado de hidratación alcanzado por los morteros ($a/mc = 0.44$) con escoria finura Blaine 800 m²/kg es el doble que el obtenido por los morteros con menor finura y estos resultados se correlacionan linealmente con las resistencias a compresión obtenidas.

En el presente capítulo se evalúa la modificación de la cinética de la reacción y su incidencia sobre las propiedades mecánicas de las pastas, cuando se modifica la distribución del tamaño de las partículas y la finura Blaine de la escoria granulada de alto horno. Para este fin se elaboraron pastas de cemento con reemplazo en peso (20 a 80 %) de escoria granulada de alto horno (finura Blaine 460, 680 y 900 m²/kg) con relación a/mc de 0.40, siendo las mismas curadas a 20 °C.

El empleo de un diseño de experimentos central compuesto centrado [13] permitió determinar en forma efectiva la interdependencia de los factores, siendo las variables del diseño el porcentaje de reemplazo del cemento por escoria granulada de alto horno (20 a 80 %) y la finura Blaine (460, 680 y 900 m²/kg). El empleo de finuras tan elevadas como 900 m²/kg quedó definido por el propio dominio del sistema de experimentos seleccionado, sin desconocer que alcanzar estas finuras en la práctica ocasiona serios inconvenientes de índole tecnológicos, económicos y ambientales.

El estudio de dicho sistema comprendió el análisis de la resistencia mecánica (compresión y flexión) de las pastas, del grado de hidratación evaluado a partir del contenido de agua no evaporable, de los productos de hidratación por *DRX* y de los tiempos correspondientes al 50% del desarrollo de la reacción.

2.- Diseño de experimentos

La Figura 4.1 muestra el diseño de experimentos adoptado, donde las dos variables experimentales, tal lo comentado previamente, son el contenido de escoria (X_1) y la finura de la escoria (X_2). El mismo permite evaluar el contenido de escoria y su finura como un sistema de variables interrelacionadas.

A partir de este sistema [13], la resistencia a compresión y flexión de las pastas de cemento con distinto contenido de escoria de distinta finura, se modeló por medio del análisis de las superficies de respuesta. Para este fin se adoptó un modelo de segundo orden:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (\text{ec. 4.1})$$

donde, Y es la resistencia a compresión o a flexión evaluada para cada edad, X_1 y X_2 son las variables experimentales y $\beta_0 \dots, \beta_5$ son los coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados que se informan en la Tabla 4.1.

Para las distintas edades analizadas, el coeficiente R^2 fue mayor a 0.91 (Tabla 4.1) indicando una buena correlación entre los valores experimentales y calculados. La máxima diferencia entre la resistencia a compresión experimental y calculada fue de $\pm 9.0 \%$, mientras que esta diferencia para la resistencia a flexión fue de $\pm 4.8 \%$. Todos los valores de $Prob > F$ (Test de Fischer) fueron menores que 0.05 indicando que el modelo es significativo (Tabla 4.1).

3.- Efecto sobre la resistencia mecánica

3.1.- Resistencia a compresión

Los valores experimentales obtenidos de la resistencia a compresión de las pastas, se muestran en la Tabla 4.2. Por su parte, la Figura 4.2 muestra las curvas de isorrespuestas de la resistencia a compresión de las pastas estudiadas hasta la edad de 90 días. En todos los casos, el paso de las curvas corresponde al 10 % de la máxima resistencia obtenida a cada edad.

Los valores obtenidos por la pasta *CPN* (a/mc de 0.40 y 20°C) a 2, 7, 28 y 90 días fueron 46.1, 57.0, 69.0 y 75.2 MPa, respectivamente. Con el objetivo de comparar el comportamiento de las pastas con distintos contenidos de escoria y finura con el obtenido por la pasta *CPN*, en cada una de las edades se ha incluido la curva de isorrespuesta correspondiente al 90 % de la resistencia alcanzada por la pasta *CPN*.

A 2 días (Figura 4.2a) se puede observar que para una determinada finura, la resistencia disminuye a medida que el contenido de escoria aumenta. Sin embargo, cuando la finura de la escoria se incrementa las curvas de isorrespuestas tienden a estar más separadas entre sí, indicando una menor caída de la resistencia con el incremento de la variable X_2 .

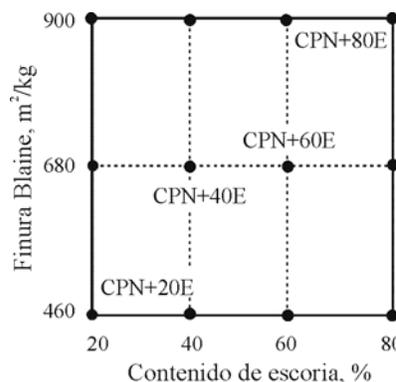


Figura 4.1: Dominio de los cementos con adiciones estudiados.

Tabla 4.1: Coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados, R^2 y Test de Fischer ($Prob > F$).

Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión						R^2	Prob > F
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	27.3	-0.64	0.06	-1.24*	-0.04*	0.60*	0.98	0.0001
7	8.97	-1.20	0.19	3.66*	0.13*	0.06*	0.98	0.0001
28	51.9	-0.30	0.07	-1.71*	-0.04*	0.22*	0.98	0.0001
90	86.0	-0.37	4.30*	-4.01*	-0.02*	0.76*	0.94	0.0010

Edad, días	Coeficientes resistencia a flexión						R^2	Prob > F
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	10.9	-0.144	-5.40*	0.61*	0.007*	-0.003*	0.99	0.0001
7	8.3	-1.135	0.01	-0.44*	0.004*	0.019*	0.97	0.0003
28	12.1	-0.039	-0.75*	-0.15*	0.0397*	-0.0006*	0.93	0.0024
90	8.6	0.023	9.76*	-0.67*	-0.044*	0.114*	0.91	0.0041

(*) el número informado * 10^{-3}

Tabla 4.2: Resistencia a compresión de las pastas, en MPa.

Tipo de cemento	Resistencia a compresión, MPa											
	Finura Blaine: 460 m ² /kg				Finura Blaine: 680 m ² /kg				Finura Blaine: 900 m ² /kg			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d
<i>CPN+20E</i>	39.52	54.48	73.09	81.31	42.20	62.78	77.31	81.64	46.26	66.34	79.88	83.50
<i>CPN+40E</i>	28.86	41.20	65.18	81.60	39.46	52.79	72.93	79.62	42.02	57.83	75.75	82.28
<i>CPN+60E</i>	18.45	28.39	56.51	67.18	29.19	48.03	67.38	75.60	39.96	50.55	72.38	81.05
<i>CPN+80E</i>	9.20	19.30	50.83	55.60	24.11	45.30	58.64	70.32	30.70	48.54	62.19	75.73

Por ejemplo, para la finura de 460 m²/kg el incremento en el contenido de escoria de 20 (39.52 MPa) a 80 % (9.20 MPa) produce una disminución de la resistencia en el orden del 77 %, mientras que para la finura de 900 m²/kg sólo resulta ser del 27 %.

Además, con valores de $X_2 > 500$ m²/kg es posible alcanzar una resistencia similar a la registrada por la pasta *CPN* con valores de $20\% < X_1 < 45\%$.

A 7 días (Figura 4.2b), las pastas elaboradas con escoria con una finura de 460 m²/kg presentan un comportamiento similar al registrado a 2 días, pues cuando la variable X_1 se incrementa de 20 (54.48 MPa) a 80 % (19.30 MPa) se registran disminuciones de la resistencia del orden del 65 %.

Sin embargo, para valores de $X_1 < 50\%$ y $X_2 > 680$ m²/kg, las curvas de isorrespuestas resultan independiente de la variable X_2 , mientras que para valores de $X_1 > 60\%$ prácticamente todo el dominio alcanza un nivel de resistencia similar (zona delimitada por las curvas 46.2-53.0 MPa). La zona de máxima resistencia (>59.8 MPa) queda definida por valores de $20\% < X_1 < 30\%$ y 500 m²/kg < X_2 < 900 m²/kg.

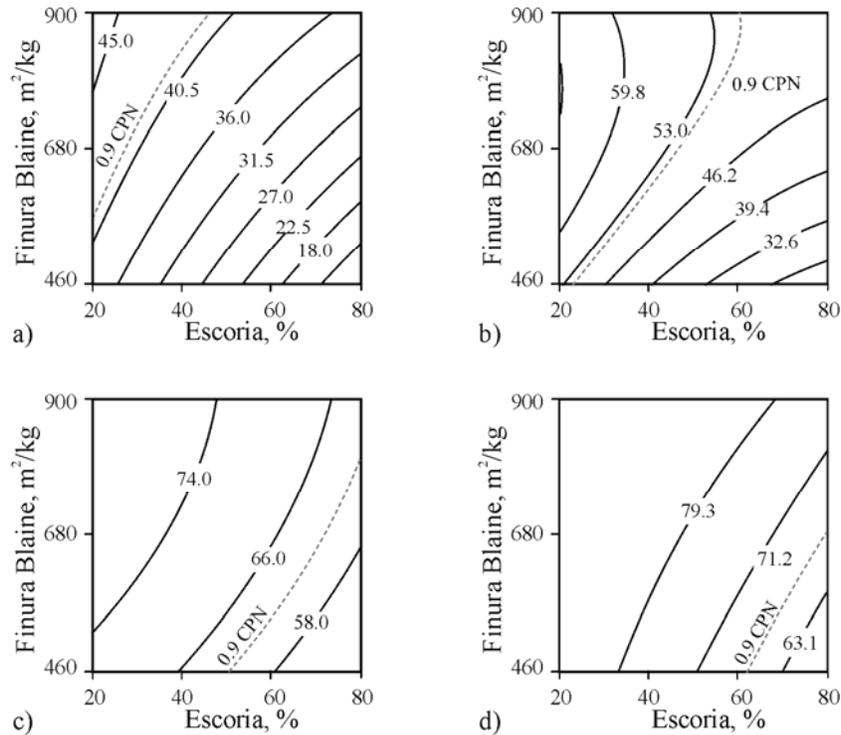


Figura 4.2: Curvas de isorespuestas de la resistencia a compresión de las pastas. a) 2 días, b) 7 días, c) 28 días y d) 90 días.

Para alcanzar una resistencia similar a la registrada por la pasta *CPN* existe una mayor combinación de variables que a la edad de 2 días, pues puede lograrse con valores de $X_1=22\%$ y $X_2=460\text{ m}^2/\text{kg}$ hasta $X_1=55\%$ y $X_2=900\text{ m}^2/\text{kg}$.

A 28 días y 90 días (Figura 4.2c y d), las curvas de isorespuestas se encuentran más separadas entre sí indicando una menor dependencia entre el contenido de escoria y la finura para alcanzar un determinado nivel resistente; aún así, las zonas de máximas resistencias se encuentran definidas de acuerdo a los valores que adoptan las variables, esto es: bajos valores X_2 requieren bajos valores de X_1 y altos valores de X_2 permiten altos valores de X_1 .

A 90 días la mayor parte del dominio estudiado registra una resistencia similar o superior a la registrada por la pasta *CPN*.

3.2.- Resistencia a flexión

La Tabla 4.3, muestra los valores experimentales obtenidos de la resistencia a flexión para cada uno de las pastas que forman el diseño de experimento a las edades estudiadas; mientras que la Figura 4.3 muestra las curvas de isorespuestas de la resistencia a flexión.

Los valores obtenidos por la pasta *CPN* (*a/mc* de 0.40 y 20°C) a 2, 7, 28 y 90 días fueron 8.2, 9.7, 10.9 y 12.0 MPa, respectivamente. Con el objetivo de comparar el comportamiento de las pastas con distintos contenidos de escoria y finura con el obtenido por la pasta *CPN*, en cada

una de las edades, se ha incluido la curva de isorrespuesta correspondiente al 90 % de la resistencia alcanzada por la pasta *CPN*.

A 2 días (Figura 4.3a), el comportamiento de las pastas frente a la resistencia a flexión es similar al registrado frente a la resistencia a compresión, pues para una finura dada el aumento en el contenido de escoria produce una disminución de la resistencia a flexión. Una resistencia similar a la registrada por la pasta *CPN* puede alcanzarse con valores de $X_1 < 27\%$ y $X_2 = 460 \text{ m}^2/\text{kg}$ ó $X_1 < 60\%$ y $X_2 = 900 \text{ m}^2/\text{kg}$.

A 7 días (Figura 4.3b) para las finuras de 460 y 680 m^2/kg , la disminución de la resistencia que se produce cuando el valor de X_1 aumenta de 20 a 80 % es aproximadamente del 47 %, mientras que para $X_2 = 900 \text{ m}^2/\text{kg}$ la disminución de este parámetro es del 37 %. Además, a esta edad, existe una mayor combinación de variables que permiten alcanzar una resistencia similar a la obtenida por la pasta *CPN* ($X_1 < 35\%$ y $X_2 = 460 \text{ m}^2/\text{kg}$ ó $X_1 < 75\%$ y $X_2 = 900 \text{ m}^2/\text{kg}$).

A 28 días (Figura 4.3c) las curvas de isorrespuestas se encuentran más separadas entre sí, indicando una menor dependencia entre las variables, por ejemplo la pasta *CPN+40E* registra una resistencia similar (zona delimitada por las curvas 10.3-11.7 MPa) cuando la variable X_2 adopta valores comprendidos entre 460 y 680 m^2/kg o la pasta *CPN+80E* alcanza una resistencia entre 8.9-10.3 MPa para valores de $600 \text{ m}^2/\text{kg} < X_2 < 850 \text{ m}^2/\text{kg}$.

A 90 días (Figura 4.3d) se observa un comportamiento similar al registrado a los 28 días, registrándose las mayores resistencias para valores de $20\% < X_2 < 57\%$ y $680 \text{ m}^2/\text{kg} < X_2 < 900 \text{ m}^2/\text{kg}$. En casi todo el dominio estudiado se observa una resistencia similar o mayor a la alcanzada por la pasta *CPN*.

Por último, la Tabla 4.4 resume el contenido de escoria que se puede incorporar para obtener una resistencia igual o mayor al 90 % de la resistencia alcanzada por la pasta *CPN*. En la misma se puede observar que, el contenido de escoria máximo capaz de cumplir este requisito se incrementa con la edad y con la finura de la escoria, pero depende de la resistencia que se evalúa. Es decir que para alcanzar una resistencia similar o mayor a la obtenida por la pasta *CPN*, para cada edad, es posible incorporar mayor contenido de escoria cuando se evalúa el comportamiento de las pastas frente a la resistencia a flexión.

Tabla 4.3: Resistencia a flexión de las pastas, en MPa.

Tipo de cemento	Resistencia a flexión, MPa											
	Finura Blaine: 460 m^2/kg				Finura Blaine: 680 m^2/kg				Finura Blaine: 900 m^2/kg			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d
<i>CPN+20E</i>	7.65	10.26	11.99	12.61	8.25	11.02	12.75	13.21	9.85	12.96	13.22	13.90
<i>CPN+40E</i>	5.83	8.62	10.64	12.22	6.75	9.86	11.05	13.92	8.23	10.99	13.45	14.55
<i>CPN+60E</i>	3.80	5.51	9.00	10.77	5.25	8.55	10.79	12.35	6.99	9.25	11.93	13.05
<i>CPN+80E</i>	3.50	5.45	8.89	10.51	4.33	6.95	9.23	11.26	6.18	8.26	10.06	12.15

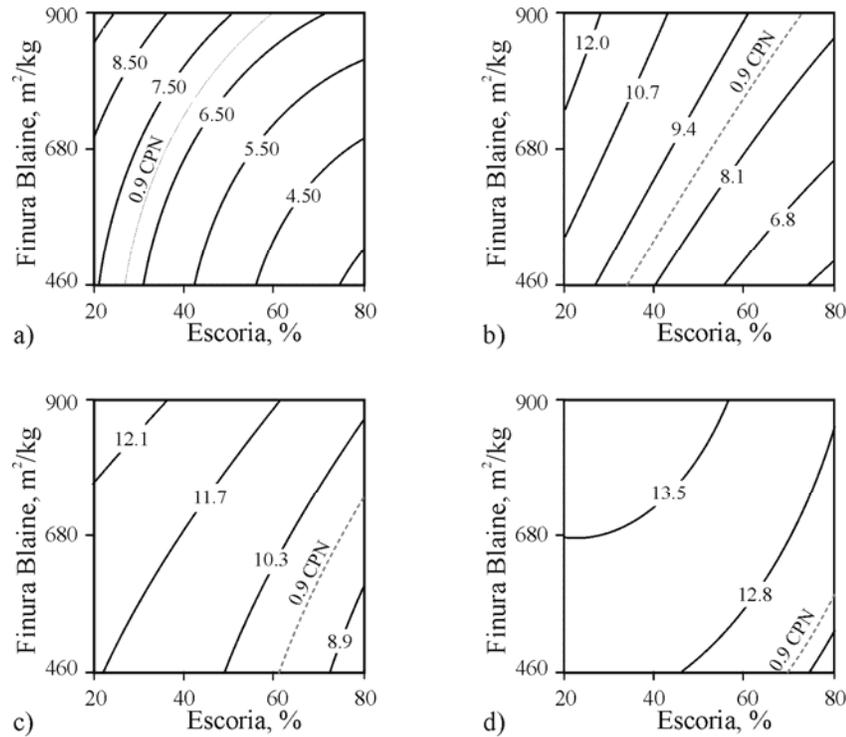


Figura 4.3: Curvas de isorrespuestas de la resistencia a flexión de las pastas. a) 2 días, b) 7 días, c) 28 días y d) 90 días.

Tabla 4.4: Máximo contenido de escoria (%) para alcanzar una resistencia similar o mayor a la registrada por la pasta CPN.

Contenido de escoria, %	Resistencia a compresión			Resistencia a flexión		
	460 m ² /kg	680 m ² /kg	900 m ² /kg	460 m ² /kg	680 m ² /kg	900 m ² /kg
2 días	>20	26	45	26	35	59
7 días	22	48	60	35	53	73
28 días	50	72	80	61	76	80
90 días	62	80	80	70	80	80

4.- Efectos sobre la hidratación

4.1.- Contenido de agua no evaporable

Las Tablas 4.5 y 4.6 muestra los valores experimentales del contenido de agua no evaporable obtenidos para las pastas CPN, CPN+40E y CPN+80E, que forman parte del diseño de experimentos, a las edades estudiadas.

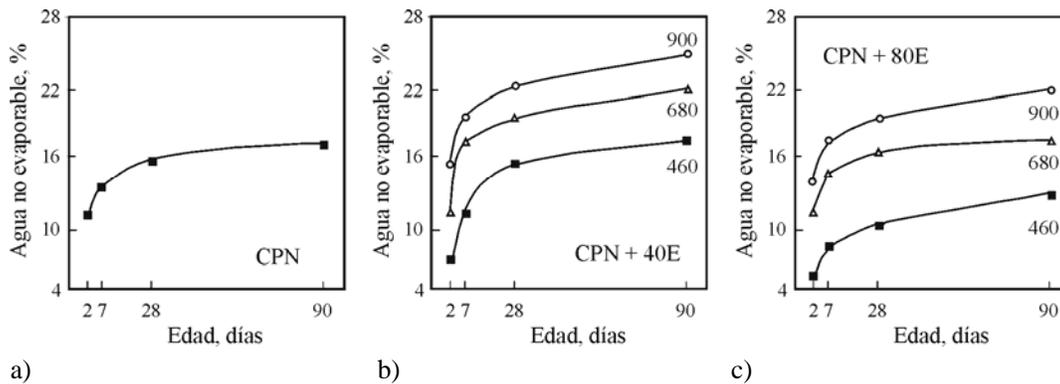
En la Figura 4.4, puede observarse que los contenidos de agua no evaporable para todas las pastas CPN+40E se incrementan con el aumento de la finura, con un comportamiento similar al registrado por la resistencia a compresión (Tabla 4.2). Esta tendencia también se verifica en las pastas CPN+80E para todas las edades estudiadas. Por otra parte, se han encontrado valores similares de contenidos de agua no evaporable en pastas de cemento con escoria en distintas bibliografías [14-15].

Tabla 4.5: Contenido de agua no evaporable de la pasta *CPN* (W_n).

Tipo de cemento	Wn, %			
	2d	7d	28d	90d
<i>CPN</i>	11.44	13.27	15.60	16.61

Tabla 4.6: Contenido de agua no evaporable de las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E* (W_n).

Tipo de cemento	Wn, %											
	Finura Blaine 460 m ² /kg				Finura Blaine 680 m ² /kg				Finura Blaine 900 m ² /kg			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d
<i>CPN+40</i>	7.87	11.64	14.42	16.15	12.27	17.87	20.40	23.35	15.17	20.10	23.55	26.84
<i>CPN+80</i>	5.38	7.38	10.35	12.86	12.33	14.33	16.04	17.14	14.85	17.20	19.78	21.86

**Figura 4.4:** Contenido de agua no evaporable de las pastas con distintas finuras Blaine.

a) *CPN*, b) *CPN + 40E* y c) *CPN + 80E*.

A 2 días, las pastas con escoria finura Blaine 460 m²/kg presentan una disminución del contenido de agua no evaporable con respecto a la pasta *CPN* siendo para las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E* del 38 y 53 %, respectivamente. Este comportamiento se atribuye a que el efecto de dilución es preponderante dado que la escoria no ha reaccionado.

Por el contrario, las pastas con escoria finura Blaine 680 y 900 m²/kg registran un incremento del contenido de agua no evaporable con respecto a la pasta *CPN* del 7.2 y 33 % para la pasta *CPN+40E*; mientras que estos incrementos para la pasta *CPN+80E* fueron del 7.8 y 29.8 % respectivamente. Se observó un comportamiento similar en las edades posteriores de todas las pastas estudiadas.

4.2.- Evaluación de los tiempos de reacción de las pastas

La Tabla 4.7 muestra los valores de S_u y K_t obtenidos por análisis de regresión utilizando el software DATAFIT. De acuerdo a lo comentado en el Capítulo 2, los valores de t_0 corresponden al tiempo final de fraguado, cuya variación en $\pm 10\%$ representó una influencia menor al $\pm 5\%$ en los valores de S_u y K_t obtenidos. De esta manera, el desarrollo de la hidratación de las muestras es evaluada a partir del tiempo necesario para lograr el 50 % de la reacción (t_{50}), siendo este valor el recíproco de la tasa de reacción K_t .

La Figura 4.5 muestra el efecto de la finura Blaine y el tamaño de partículas de la escoria granulada de alto horno sobre el tiempo necesario para lograr el 50 % de la hidratación de las pastas. En la misma se puede observar que, para una finura dada, a medida que aumenta el contenido de escoria en la pasta, se produce un incremento en el tiempo necesario para alcanzar el 50 % de la reacción. Este efecto es más importante a medida que disminuye la finura de la escoria. Para la finura de $460 \text{ m}^2/\text{kg}$ la pasta $CPN+80E$ (482.4 h) tiene un t_{50} 7.7 veces mayor que el registrado por la pasta CPN (62.8 h), mientras que para la finura de $900 \text{ m}^2/\text{kg}$ este valor resulta 2.6 veces mayor. Por otra parte, para las finuras mayores a $680 \text{ m}^2/\text{kg}$, las pastas $CPN+20E$ alcanzan el 50 % de la reacción a menores tiempos que la pasta CPN .

Tabla 4.7: Parámetros estimados de S_u , K_t y t_0 .

Tipo de cemento	Finura Blaine $460 \text{ m}^2/\text{kg}$			Finura Blaine $680 \text{ m}^2/\text{kg}$			Finura Blaine $900 \text{ m}^2/\text{kg}$		
	S_u , MPa	K_t , 1/días	t_0 , días	S_u , MPa	K_t , 1/días	t_0 , días	S_u , MPa	K_t , 1/días	t_0 , días
<i>CPN</i>	76.5	0.382	0.27						
<i>CPN+20</i>	86.4	0.315	0.29	84.1	0.399	0.29	85.7	0.465	0.29
<i>CPN+40</i>	94.3	0.120	0.30	85.4	0.185	0.30	86.6	0.280	0.31
<i>CPN+60</i>	78.3	0.071	0.31	80.0	0.141	0.30	88.7	0.220	0.33
<i>CPN+80</i>	65.7	0.050	0.33	72.2	0.104	0.31	79.9	0.148	0.35

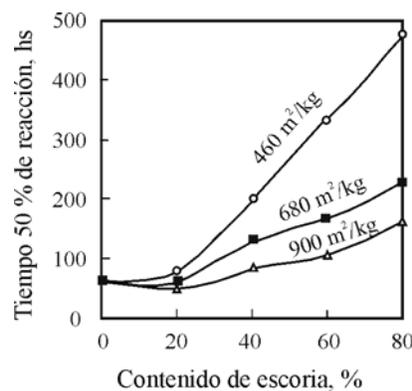


Figura 4.5: Tiempo t_{50} de las pastas estudiadas.

Finalmente, para contenidos de escoria mayores al 20 % el valor t_{50} decrece considerablemente con el incremento de la finura. Por ejemplo, para la pasta *CPN+40E* los valores t_{50} resultan ser 85.7, 129.7 y 203.4 h, respectivamente.

5.- Discusión de los resultados

Katri *et al.* [16] consideran que el mecanismo de hidratación de las adiciones minerales es un proceso controlado por la difusión y disolución, consecuentemente el tamaño o la superficie específica de las partículas juegan un rol fundamental, donde las partículas relativamente grandes que caracterizan a estas adiciones causan una lenta hidratación.

De esta manera, cuando se reemplaza cemento por escoria granulada de alto horno y la finura del clinker se mantiene constante, la ganancia de resistencia a diferentes edades otorgada por la adición dependerá de la distribución del tamaño de sus partículas. La escoria de finura Blaine 460 m²/kg posee 60 % de partículas mayores que 10 μm y 7 % mayores a 45 μm (Tabla 2.2), siendo esperable su mayor aporte a la hidratación y a la resistencia luego de los 7 días [6].

Por esta razón, sólo las pastas con bajos contenido de adición (Tabla 4.4) pueden alcanzar una resistencia similar al la pasta *CPN* a temprana edad, pues la pasta *CPN* requiere 2.6 días (62.8 h) para alcanzar el 50 % de la reacción, mientras que este valor para la pasta *CPN+20E* es 3.2 días (76.2 h) (Figura 4.5).

Este comportamiento puede ser atribuido en parte al efecto filler, pues la incorporación al cemento de materiales finos provoca un incremento en la velocidad de reacción del clinker portland [17] que aumenta el grado de hidratación para un tiempo dado y produce un mayor volumen *CSH*. Este efecto compensa parcialmente el efecto de dilución del cemento portland que ocasiona un aumento en la relación *a/mc* efectiva (relación entre el contenido de agua y el material capaz de producir *CSH*) debido a la menor cantidad de material que ha reaccionado [18]. A edades más avanzadas, el efecto de aceleración deja de ser relevante y la reacción de la escoria produce el refinamiento de granos y poros permitiendo compensar al efecto de dilución; por este motivo las pastas con 60 a 70 % de escoria alcanzan o superan la resistencia obtenida por la pasta *CPN*.

Las escorias con finura Blaine de 680 y 900 m²/kg poseen mucho menor cantidad (43 y 25 %) de partículas mayores que 10 μm y entre 3 y 0.9 % mayores a 45 μm, respectivamente (Tabla 2.2). La ganancia de resistencia es atribuida a la reacción de la adición, que ocurre desde las primeras edades de hidratación [6].

La aceleración en la reacción de la escoria está corroborada por los valores de t_{50} obtenidos, pues antes de los 7 días (168 h) las pastas con hasta 60 y 80 % de escoria alcanzan el 50 % de la hidratación cuando la finura de la adición es de 680 y 900 m²/kg (Figura 4.5). En consecuencia con el empleo de escorias más finas, el nivel medio de adiciones capaz de alcanzar una resistencia similar a la registrada por la pasta *CPN* (Tabla 4.4) en las primeras edades, aumenta

considerablemente. Este comportamiento es atribuido al efecto de filler de la hidratación del cemento portland y al aumento en la velocidad de reacción de la escoria, dado por la mayor cantidad de material latente, generado por la molienda que provoca la rotura de los enlaces más débiles y más reactivos [19]. Es probable que éste último efecto sea el mayor responsable que las disminuciones de resistencias registradas para los mayores contenidos de escoria incorporados con respecto a la pasta *CPN* resultan mucho menores.

En todas las pastas estudiadas el contenido de escoria que puede incorporarse resulta mayor para la resistencia a flexión que para la resistencia a compresión (Tabla 4.4), poniendo en evidencia que la incorporación de adiciones más finas produce una mejora más favorable sobre la resistencia a flexión que sobre la resistencia a compresión. Este comportamiento es atribuido, por una parte al reemplazo de cristales grandes y orientados de *CH* que conforman los planos de clivajes preferenciales por cristales pequeños y poco orientados [20]; y por otra, al aumento en la compacidad de la matriz dado por el refinamiento de poros [21].

Por último, a primeras edades, a medida que se incrementa el nivel de reemplazo de cemento por escoria granulada de alto horno, la resistencia de las pastas disminuye debido al efecto dilución. Sin embargo estas disminuciones de resistencias son menores a medida que la finura de la escoria aumenta y este efecto es generado por la mayor cantidad de escoria que ha reaccionado. Esto pone en evidencia que las resistencias desarrolladas y los tiempos de reacción son función del efecto filler y la propia reacción cementante de la escoria, los cuales aumentan con la finura de la escoria granulada de alto horno.

6.- Conclusiones

El análisis de la influencia de la finura y el tamaño de las partículas de la escoria, sobre el desarrollo de la hidratación a edades tempranas, de pastas de cemento con contenido variable de escoria granulada de alto horno (20 a 80 %) permite concluir que:

Cuando se reemplaza cemento por escoria granulada de alto horno y la finura del clinker se mantiene constante, el desarrollo de la resistencia a diferentes edades otorgada por esta adición dependerá del tamaño de sus partículas, ponderando el rol fundamental que cumplen las partículas de tamaño menor a 10 μm en la contribución de la resistencia mecánica a las primeras edades, mientras que partículas cuyos tamaños se encuentra comprendido entre los 10 a 45 μm contribuye a edades tardías.

Para un determinado contenido de escoria, el valor t_{50} obtenido decrece considerablemente a medida que la finura aumenta. Este comportamiento es atribuido al efecto filler, generado por la incorporación al cemento de materiales finos que provoca un incremento en la velocidad de reacción del clinker portland y la propia reacción cementante de la escoria granulada de alto horno. La pérdida de resistencia inicial comúnmente ocasionada en los cementos por la incorporación de escoria con finuras convencionales (en el orden de los 350 a 500 m^2/kg) puede ser subsanada a partir de la activación física de la adición.

7.- Referencias

- 1.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag*”. Cement and Concrete Composites, 25, (1), 57-63, 2003.
- 2.- V.L. Bonavetti, G. Menéndez, H.A. Donza, V.F. Rahhal, E.F. Irassar. “*Cementos compuestos conteniendo puzolana natural y escoria granulada de alto horno*”. Materiales de Construcción, 56, (283), 25-36, 2006.
- 3.- M.F. Carrasco, G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Strength Optimization of Tailor Made Cement with Limestone Filler and Blast Furnace Slag*”. Cement and Concrete Research, 35, (7), 1324-1331, 2005.
- 4.- V.L. Bonavetti. “*Hormigón con elevado contenido de adiciones (Green Concrete)*”. Hormigones Especiales, Editado por la Asociación Argentina de Tecnología del hormigón, 97-142, 2004.
- 5.- P.Z. Wang, R. Trettin, V. Rudert. “*Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems*”. Advances in Cement Research, 17, (4), 161-166, 2005.
- 6.- P.K. Mehta. “*Concrete technology for sustainable development*”. Concrete International. 21,(11), 47-53, 1999.
- 7.- R.N. Swamy, A. Bouikni. “*Some Engineering properties of Slag Concrete as Influenced by Mix Proportioning and curing*”. ACI Materials Journal, 87, (3), 210-220, 1990.
- 8.- A. Bougara, C. Lynsdale, K. Ezziane. “*Activation of Algerian slag in mortars*”. Construction and Building Materials, 23, (1), 542-547, 2009.
- 9.- P.K. Mehta. “*Pozzolanic and cementitious by-products in concrete-another look.*” ACI SP 114, Vol 1, 1-43, 1989.
- 10.- P.K. Mehta. “*Advancements in concrete technology*”. Concrete International. 21, (6) 69-76, 1999.
- 11.- R.N. Swamy. “*Design for Durability and Strength Through the Use of Fly Ash and Slag in Concrete*”. ACI SP 171, 1-72, 1997.
- 12.- Q. Niu, N. Feng, J. Yang, X. Zheng. “*Effect of superfine slag powder on cement properties*”. Cement and Concrete Research, 32, (4), 615-621, 2002.
- 13.- D. Montgomery, G. Runger. “*Probabilidad y Estadística Aplicadas a la Ingeniería*”, Mc Graw Hill, México, 787p, 1996.
- 14.- J.I. Escalante, L. Gómez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, J. Méndez. “*Reactivity of blast-furnace slag in portland cement blends hydrated under different conditions*”. Cement and Concrete Research, 31, (10), 1403-1409, 2001.
- 15.- C.W. Tang. “*Hydration properties of cement pastes containing high-volume mineral admixtures*”. Computers and Concrete, 7, (1), 17-38, 2010.
- 16.- R.P. Khatri, V. Sirivivatnanon. “*Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete*”. Cement and Concrete Research, 25, (1), 209-220, 1995.
- 17.- C. Zhang, A. Wang, M. Tang, X. Liu. “*The filling role of pozzolanic material*”. Cement and Concrete Research. Vol 26, (5), 943-947, 1996.
- 18.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Hormigones con cementos compuestos ternarios. Parte II: Mecanismos de transporte*”. Materiales de Construcción, 57, (285), 31-43, 2007.
- 19.- N. Tsuyuki, K. Koizumi. “*Granularity and Surface Structure of Ground Granulated Blast Furnace Slag*”. J.American of Ceramic Society, 82, (8), 2188-2192, 1999.
- 20.- G. Giaccio, A. Giovanbattista, R. Zerbino. “*Propiedades de los hormigones elaborados con alto volumen de puzolanas naturales*”. Revista Hormigón. 20, 5-14, 1991.
- 21.- ACI 233. “*Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete*”, ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Materials and General Properties of Concrete, 1998.

Influencia de la temperatura de curado sobre la reactividad de la escoria

1.- Introducción

De acuerdo a los antecedentes presentados en el Capítulo 1, las condiciones de curado (temperatura y humedad) afectan considerablemente el desarrollo de resistencia del cemento con escoria granulada de alto horno, debido a la lentitud de la reacción de la adición. Con el aumento de la temperatura de curado se acelera la ganancia de resistencia de la escoria, debido a que los hidróxidos alcalinos del cemento portland tienen mayor solubilidad y una mayor velocidad de reacción inicial de las fases componentes del cemento. En consecuencia, se genera una importante disponibilidad de hidróxidos en el sistema que acelera la hidratación inicial de la escoria [1].

El incremento de la temperatura de curado, afecta significativamente la velocidad y el grado de hidratación del cemento con escoria, y consecuentemente su resistencia [2], siendo este aumento de la resistencia, no sólo atribuido a la mayor cantidad de escoria reaccionada [3,4], sino también a la microestructura más densa de los productos de hidratación y a una estructura de poros más discontinua [5]. En contrapartida, una baja temperatura de curado puede limitar la resistencia inicial de los hormigones con escoria [6].

Por otra parte, el cemento portland y la escoria granulada de alto horno responden en forma diferente a las variaciones de la temperatura de curado, ya que una elevada temperatura de curado aumenta el grado de hidratación inicial de los compuestos del cemento portland, pero este comportamiento se revierte a edades avanzadas [7,8], mientras que en la escoria a todas las edades produce un incremento en su hidratación [9].

En el presente capítulo se evalúa la influencia de la temperatura de curado sobre la cinética de la hidratación del cemento con contenido variable de escoria granulada de alto horno. Para este fin se elaboraron pastas de cemento con reemplazo variable de escoria granulada de alto horno (finura Blaine 460 m²/kg), con relación a/mc fue 0.40, curadas a distintas temperaturas (20, 40 y 60 °C).

Las propiedades evaluadas fueron la resistencia a compresión y a flexión, y la cantidad de agua no evaporable como estimador del grado de hidratación. Complementariamente se determinaron los productos de hidratación por *DRX* y se cuantificó el hidróxido de calcio, parámetros que se correlacionaron con el comportamiento determinado a partir del análisis de las superficies de respuesta. También se determinó el tiempo correspondiente al 50 % de la reacción y se estimó la energía de activación aparente para cada cemento mezcla.

2.- Diseño de experimentos

Los factores del diseño de experimentos [10] definidos para este estudio fueron el contenido de escoria granulada de alto horno (0 a 80 %) en el cemento mezcla y la temperatura de curado (20, 40 y 60 °C), a los cuales se los denomina X_1 y X_2 , respectivamente.

La Figura 5.1 muestra el dominio definido por los puntos experimentales (●) y los puntos de ajuste (○) que conforman el diseño de experimentos adoptado. A partir de este sistema, la resistencia a compresión y a flexión se modeló por medio del análisis de las superficies de respuesta, adoptando un modelo de segundo orden (ecuación 5.1):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (\text{ec.5.1})$$

donde, Y es la resistencia a compresión o a flexión evaluada para cada edad, X_1 y X_2 son las variables experimentales y β_0, \dots, β_5 son los coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados que se informan en la Tabla 5.1.

El coeficiente R^2 fue mayor a 0.86 (Tabla 5.1) indicando una buena correlación entre los valores experimentales y calculados. La máxima diferencia entre la resistencia a compresión experimental y calculada fue de ± 9.0 %, mientras que esta diferencia para la resistencia a flexión fue de ± 6.3 %. Todos los valores de “*Prob > F*” (test de Fisher) para las distintas edades, fueron menores que 0.05 indicando que el modelo para las edades estudiadas fue significativo (Tabla 5.1).

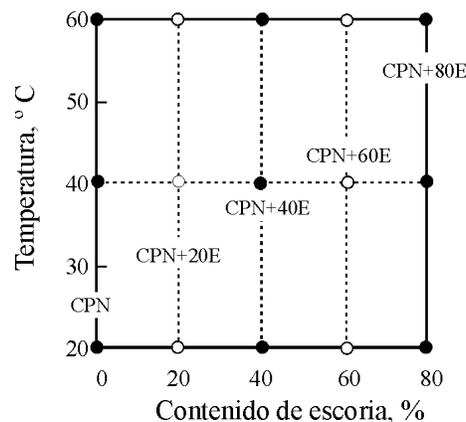


Figura 5.1: Dominio de los cementos con adiciones estudiados.

Tabla 5.1: Coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados, R^2 y Test de Fischer ($Prob > F$).

Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión						R^2	Prob > F
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	55.3	-0.67	-0.51	0.01*	7.30*	9.16*	0.99	0.0001
7	53.0	-0.46	0.44	-3.27*	-6.89*	9.82*	0.97	0.0001
28	73.9	0.10	-0.23	-5.92*	-0.12*	4.58*	0.93	0.0001
90	85.6	0.19	-0.45	-6.99*	2.16*	4.98*	0.96	0.0010
Edad, días	Coeficientes resistencia a flexión						R^2	Prob > F
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	7.6	-0.08	0.05	-0.30*	-0.35*	1.11*	0.97	0.0001
7	8.5	-0.02	0.09	-0.76*	-1.31*	1.11*	0.92	0.0001
28	9.4	0.04	0.09	-1.02*	-1.34*	0.70*	0.83	0.0025
90	11.8	0.03	4.20*	-0.93*	-0.47*	1.13*	0.84	0.0021

(*) el número informado * 10^{-3}

3.- Efecto sobre la resistencia

3.1.- Resistencia a compresión

La Tabla 5.2 muestra los valores obtenidos de la resistencia a compresión de las pastas de cemento con escoria estudiadas a 2, 7, 28 y 90 días, mientras que la Figura 5.2 muestra las curvas de isorrespuestas de las mismas.

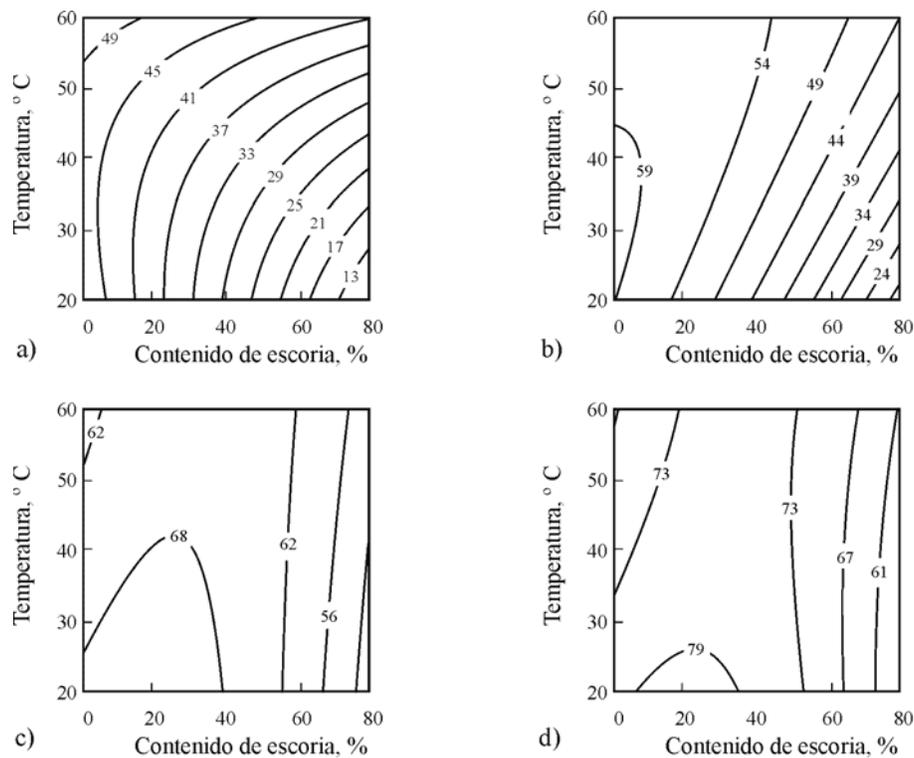
En la Figura 5.2a se puede observar que para $X_2=20$ °C se produce una importante disminución de la resistencia con el aumento del contenido de escoria. La pasta *CPN* registra una resistencia de 46.1 MPa, la pasta *CPN+40E* de 28.9 MPa (37 % de disminución con respecto a *CPN*), mientras que la pasta *CPN+80E* sólo alcanza 9.2 MPa (80 % disminución con respecto a *CPN*).

Adicionalmente, para cada valor de X_1 a medida que aumenta la variable X_2 , se registra un aumento en la resistencia y este incremento es considerablemente mayor para los valores de X_1 más altos. Los incrementos de este parámetro obtenidos entre las temperaturas de 20 y 60 °C fueron 21, 26, 55, 146 y 344 % para las pastas *CPN*, *CPN+20E*, *CPN+40E*, *CPN+60E* y *CPN+80E*, respectivamente. Los resultados demuestran que la activación térmica permite obtener a 2 días, pastas de cemento con escoria con una resistencia similar (zona delimitada por las curvas de isorrespuestas de 45 y 49 MPa) a la registrada por la pasta *CPN* (20°C). Dicho resultado puede alcanzarse con hasta 48% de escoria y una temperatura de curado de 60 °C.

A 7 días (Figura 5.2b), la disminución de la resistencia de las pastas con escoria a 20 °C son menores a las registradas a 2 días. La pasta *CPN+40E* presenta una resistencia 31 % menor a la alcanzada por la pasta *CPN*, mientras que este valor para la pasta *CPN+80E* es de 68 %. El cambio de la pendiente de las curvas de isorrespuestas indica menores ganancias de la resistencia de las pastas con escoria cuando aumenta la temperatura de curado. Aún así, la pasta *CPN+80E* registra una resistencia 126 % mayor entre las temperaturas de 20 y 60 °C.

Tabla 5.2: Resistencia a compresión de las pastas, en MPa.

Tipo de cemento	Resistencia a compresión, MPa											
	20 °C				40 °C				60 °C			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28 d	90d	2d	7d	28 d	90 d
<i>CPN</i>	46.14	59.95	69.00	75.22	48.93	57.60	63.50	72.42	49.52	53.80	59.60	67.20
<i>CPN+20E</i>	39.52	54.48	73.09	81.31	41.01	56.06	71.01	75.94	49.84	59.01	64.80	72.46
<i>CPN+40E</i>	28.86	41.20	65.18	81.60	31.50	56.00	68.30	74.43	44.78	53.01	67.20	73.60
<i>CPN+60E</i>	18.45	28.39	56.51	67.18	28.42	42.10	59.26	68.21	45.41	50.43	61.68	71.63
<i>CPN+80E</i>	9.20	19.30	50.83	55.60	21.86	33.64	48.14	57.95	40.91	43.66	53.01	60.85

**Figura 5.2:** Curvas de isorespuestas de la resistencia a compresión de las pastas. a) 2 días, b) 7 días, c) 28 días y d) 90 días.

A 28 días (Figura 5.2c) se produce un giro de la superficie de respuesta trasladándose la zona de máxima resistencia a valores de $0\% < X_1 < 40\%$ y $20\text{ °C} < X_2 < 40\text{ °C}$, poniendo en evidencia la disminución de la resistencia alcanzada por la pasta *CPN* cuando la temperatura de curado se incrementa. Para valores de $X_1 > 58\%$, las curvas de isorespuestas son prácticamente paralelas al eje de la variable X_2 , es decir que la resistencia alcanzada por las pastas con alto contenido de escoria resulta independiente de la temperatura de curado.

Un comportamiento similar se registra a los 90 días (Figura 5.2d), donde la zona de máxima resistencia ($< 79\text{ MPa}$) contiene a las pastas con valores de $8\% < X_1 < 38\%$. A esta edad, existe un

gran número de combinaciones posibles de las variables X_1 y X_2 que permiten alcanzar una resistencia similar o mayor a la registrada por la pasta *CPN* curada a 20 °C (75.22 MPa).

3.2.- Resistencia a flexión

La Tabla 5.3 muestra los valores experimentales de la resistencia a flexión obtenidos para cada uno de las pastas estudiadas. A su vez, la Figura 5.2 muestra las curvas de isorrespuestas de la resistencia a flexión de las pastas estudiadas a 2, 7, 28 y 90 días.

Tabla 5.3: Resistencia a flexión de las pastas, en MPa.

Tipo de cemento	Resistencia a flexión, MPa											
	20 °C				40 °C				60 °C			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28 d	90d	2d	7d	28 d	90 d
<i>CPN</i>	8.20	9.66	10.86	11.95	8.80	9.63	10.23	10.92	8.97	9.53	9.98	10.19
<i>CPN+20E</i>	7.65	10.26	11.99	12.61	8.94	10.52	12.13	12.48	9.16	9.83	11.53	12.02
<i>CPN+40E</i>	5.83	8.62	10.64	12.22	6.88	9.88	12.23	13.05	8.18	10.05	11.96	13.45
<i>CPN+60E</i>	3.80	5.91	9.00	10.77	5.52	8.74	11.16	12.04	7.92	9.01	10.80	12.69
<i>CPN+80E</i>	2.53	5.45	8.89	10.51	4.91	7.01	9.95	11.66	6.46	7.99	9.91	12.00

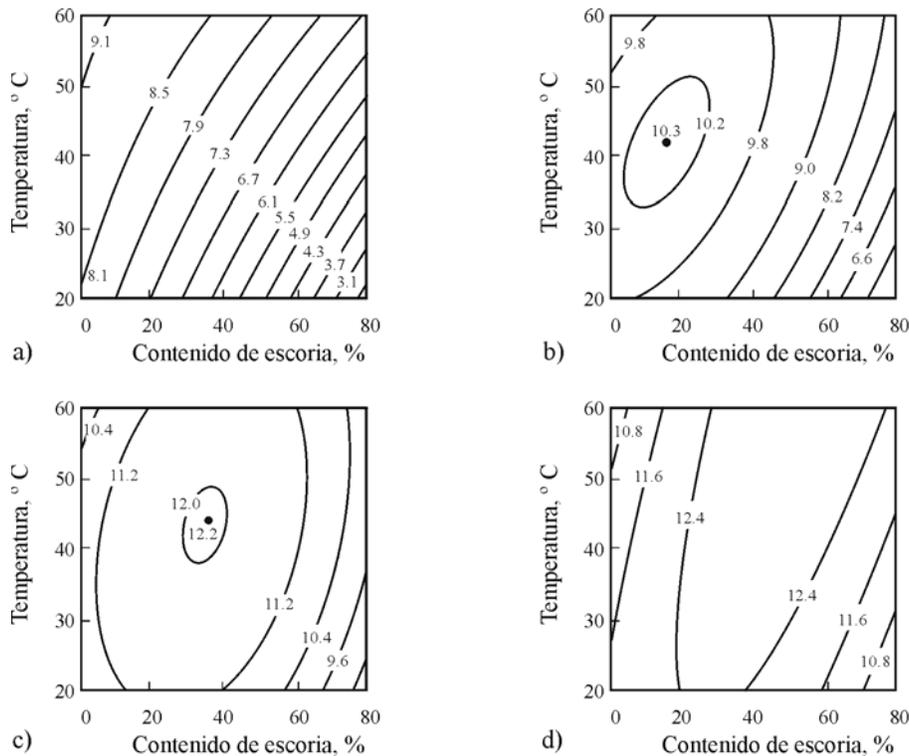


Figura 5.3: Curvas de isorrespuestas de la resistencia a flexión de las pastas. a) 2 días, b) 7 días, c) 28 días y d) 90 días.

A 2 días (Figura 5.3a) el contorno de las curvas presenta un comportamiento similar al registrado por la resistencia a compresión, así para $X_2=20\text{ °C}$ se produce una disminución de la resistencia con el aumento en la variable X_1 , siendo del orden del 69 % para la pasta *CPN+80E*. Sin embargo, cuando $X_2>20\text{ °C}$, las pastas con escoria registran una menor disminución de la resistencia con respecto al valor alcanzado por la pasta *CPN*. Por ejemplo, para $X_1=80\%$ y $X_2=40\text{ °C}$ esta disminución es del orden de 44 %, mientras que para valores de $X_1=80\%$ y $X_2=60\text{ °C}$ resulta de 28 %.

A 7 días (Figura 5.3b), el punto estacionario (punto de máxima resistencia: 10.3 MPa) se encuentra para valores de $X_1=18\%$ y $X_2=42\text{ °C}$, mientras que el máximo valor de X_1 que se puede incorporar para obtener la resistencia correspondiente a la pasta *CPN* curada a 20 °C (curva de isorrespuesta $<9.8\text{ MPa}$) es 45%.

A 28 días (Figura 5.3c) el punto estacionario se corre a un valor de $X_1=38\%$ y $X_2=46\text{ °C}$, mientras que las curvas de isorrespuestas giran y tienden a ser paralelas a la variable X_2 , indicando que la resistencia de las pastas a estas edades es prácticamente independiente de la temperatura de curado. Con $X_1<60\%$ pueden alcanzarse valores de resistencia mayores al obtenido por la pasta *CPN* a 20 °C . Un comportamiento similar se registra a 90 días (Figura 5.3d), pero en este caso el máximo contenido de escoria que se puede incorporar es 80 % cuando $43\text{ °C}<X_2<60\text{ °C}$.

4.- Efectos sobre la hidratación

4.1.- Contenido de agua no evaporable

La Tabla 5.4, muestra los valores del contenido de agua no evaporable de las pastas *CPN*, *CPN+40E* y *CPN+80E* a 2, 7, 28 y 90 días.

En la Figura 5.4a, se muestra la evolución del contenido de agua no evaporable de la pasta *CPN* a diferentes temperaturas de curado. En la misma puede observarse que a 2 y 7 días se produce un incremento de este parámetro con el aumento de la temperatura de curado, mientras que este comportamiento tiende a revertirse a partir de los 28 días. A 90 días la pasta curada a 20 °C registra un contenido de agua no evaporable 7 y 11 % mayor que el obtenido en las pastas curadas a 40 y 60 °C, respectivamente.

Tabla 5.4: Contenido de agua no evaporable de las pastas (W_n).

Tipo de cemento	Wn, %											
	20 °C				40 °C				60 °C			
	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d	2d	7d	28d	90d
<i>CPN</i>	11.44	13.27	15.60	16.61	13.40	14.19	15.00	15.55	12.88	14.00	14.21	14.91
<i>CPN+40</i>	7.87	11.64	14.42	16.15	10.38	14.15	16.07	16.25	13.59	15.03	15.64	15.77
<i>CPN+80</i>	5.38	7.38	10.35	12.86	7.45	9.99	11.54	13.35	9.37	11.85	13.48	14.20

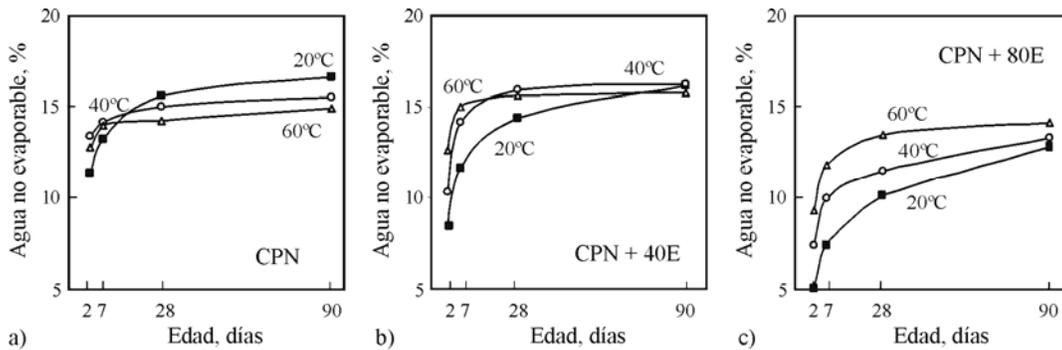


Figura 5.4: Agua no evaporable de las pastas a distintas temperaturas de curado. a) *CPN*, b) *CPN + 40E* y c) *CPN + 80E*.

Comparando las curvas de agua no evaporable a 20 °C de las pastas *CPN*, *CPN+40E* y *CPN+80E* en la Figura 5.4, puede observarse que a 2 días, las pérdidas de agua no evaporable de las pastas *CPN+40E* y *CPN 80E* son del 31 y 53 %, con respecto a la pasta *CPN* (11.44 g/ 100 g de pasta). Estos resultados permiten justificar la pérdida de resistencia que registraron las pastas con escoria (Figura 5.2a y 5.3a).

No obstante, cuando se incrementa la temperatura de curado las pastas con escorias registran un importante aumento del contenido de agua no evaporable (Figuras 5.4b y c). A 2 días, el contenido de agua no evaporable de la pasta *CPN+40E* crece 30 y 58 % para las temperaturas de 40 y 60 °C con respecto a la registrada a 20 °C, mientras que para la pasta *CPN+80E* estos incrementos son del 46 y 84 %, respectivamente.

Para la pasta *CPN+40E*, entre los 7 y 90 días no se verifican diferencias muy importantes en el contenido de agua no evaporable obtenido entre 40 y 60 °C (Figura 5.4b), mientras que para la pasta *CPN+80E* entre 7 y 28 días se produce un aumento considerable del contenido de agua no evaporable (en el orden de 20 %) cuando aumenta la temperatura. A 90 días (Figura 5.4c), este aumento es de menor magnitud (6 %).

4.2.- Productos de hidratación

La Tabla 5.5 informa la cuantificación del *CH* en las pastas *CPN* y *CPN+80E* a 2, 7, 28 y 90 días para una temperatura de curado de 20 y 60 °C. La figura 5.5 muestra los productos de hidratación determinados por *DRX*.

Los productos de hidratación detectados por *DRX* en la pasta *CPN* fueron *CH* y ettringita (Figura 5.5a). La disminución en la intensidad del pico de *CH* a partir de los 7 días entre las temperaturas de 20 y 60 °C, corrobora la menor hidratación alcanzada por el cemento cuando aumenta la temperatura de curado (Tabla 5.5).

En la pasta *CPN+80E* los compuestos de hidratación detectados por *DRX* fueron *CH*, ettringita y una fase similar a la hidrotalcita [11,12] (Figura 5.5b), con una menor intensidad del pico de *CH* cuando la temperatura de curado fue de 60 °C (Tabla 5.5).

Tabla 5.5: Análisis semicuantitativo del pico de *CH* (2θ : 18.09°, d: 4.90nm), en cps.

Edad, días	<i>Pasta CPN</i>		<i>Pasta CPN+80E</i>	
	20°C	60°C	20°C	60°C
2	33.92	41.96	11.19	3.04
7	52.26	45.59	8.43	2.50
28	58.52	49.19	6.85	1.76
90	59.93	49.35	5.13	1.19

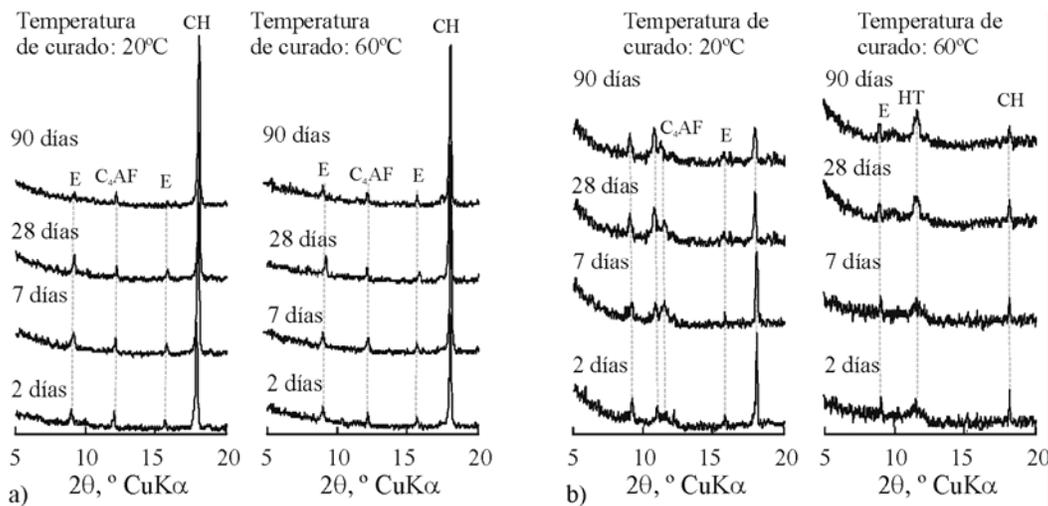


Figura 5.5: Difractogramas correspondientes a las pastas a 2, 7, 28 y 90 días curadas a 20 y 60 °C. a) *CPN* y b) *CPN+80E*. *E*: ettringita, *CH*: hidróxido de calcio, *HT*: fase similar a hidrotalcita, *C₄AF*: Ferroluminato tetracálcico.

4.3.- Evaluación de los tiempos de reacción de las pastas

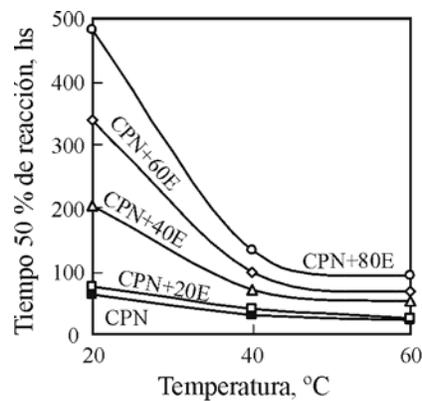
La Tabla 5.6 muestra los valores de resistencia última (S_u), de la tasa la reacción (K_r) y el tiempo inicial (t_0). Tal lo comentado en Capítulo 2, los parámetros S_u y K_r fueron estimados por análisis de regresión, con valores de t_0 determinados como el tiempo de fraguado final, cuya variación en $\pm 10\%$ representó una influencia menor al $\pm 5\%$ de los valores de S_u y K_r obtenidos.

La Figura 5.6 muestra la variación del tiempo necesario para alcanzar el 50 % de la reacción (t_{50}) en función de la temperatura para las pastas estudiadas. En la misma, se puede observar que para una determinada pasta a medida que aumenta la temperatura se produce una disminución en el tiempo necesario para alcanzar el 50 % de la reacción, y este efecto es más importante a medida que aumenta el contenido de escoria. Cuando la temperatura es 20 °C la pasta *CPN+80E* (482.4 h) tiene un t_{50} 7.7 veces mayor que el registrado por la pasta *CPN* (62.8 h), mientras que para temperatura de 60 °C este valor resulta 4.3 veces mayor.

Por otra parte, para contenidos de escoria mayores al 20 % el valor t_{50} obtenido por las pastas a 60 ó 40 °C y las pastas a 20 °C disminuye considerablemente. Por ejemplo para la pasta *CPN+40E* los valores t_{50} resultan 52.6, 70.0 y 203.4 h, respectivamente.

Tabla 5.6 Parámetros estimados de S_u , K_t y t_0 .

Tipo de cemento	Temperatura, 20 °C			Temperatura, 40 °C			Temperatura, 60 °C		
	S_u , MPa	K_t , 1/días	t_0 , días	S_u , MPa	K_t , 1/días	t_0 , días	S_u , MPa	K_t , 1/días	t_0 , días
<i>CPN</i>	76.5	0.382	0.27	75.9	0.775	0.17	70.1	1.099	0.11
<i>CPN+20</i>	86.4	0.315	0.29	79.8	0.615	0.17	74.0	0.958	0.11
<i>CPN+40</i>	94.3	0.118	0.30	79.1	0.343	0.16	78.5	0.456	0.13
<i>CPN+60</i>	78.3	0.070	0.31	72.4	0.247	0.15	72.2	0.359	0.15
<i>CPN+80</i>	65.7	0.050	0.33	64.2	0.179	0.16	60.7	0.256	0.15

**Figura 5.6:** Tiempo t_{50} de las pastas estudiadas.

Por último, las pasta *CPN +20E* (39.0 h) y *CPN+40E* (70.0 h) curadas a 40 °C alcanzan un valor t_{50} menor o similar al registrado por la pasta *CPN* a 20 °C (62.8 h), mientras que cuando la temperatura es 60 °C el contenido de escoria puede aumentar hasta 60 % para registrar este valor.

5.- Energía de activación aparente

La Figura 5.7 muestra la energía de activación en función del contenido de escoria en la pasta, calculado de acuerdo al punto 5.5 del Capítulo 2, la cual se incrementa linealmente con el porcentaje de reemplazo [14] ($y = 0.2515 x + 30.094$, $R^2 = 0.93$). En la misma se puede observar que la energía aparente de activación del *CPN* es de 30.1 kJ/mol, mientras que para la mezcla *CPN+80E* es de 50.2 kJ/mol. Resultados similares fueron obtenidos por otros autores [3, 13, 14], a pesar de que los valores de energía aparente de activación dependen de la composición y finura del cemento, de la relación a/c y del tipo y contenido de adiciones minerales empleadas [15].

A través de los valores calculados de la energía aparente de activación se verifica la incidencia que tiene el aumento en la temperatura de curado sobre la tasa de hidratación de la reacción inicial de los cementos con escoria.

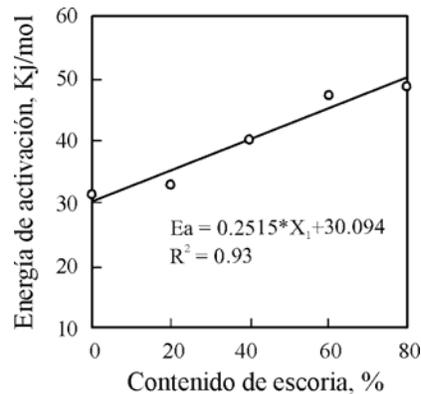


Figura 5.7: Energía aparente de activación de los cementos estudiados.

6.- Discusión de los resultados

En las primeras edades cuando la temperatura es 20 °C, se registran importantes disminuciones en la resistencia mecánica y para alcanzar una resistencia similar a la correspondiente a la pasta *CPN* el máximo contenido de escoria que se puede incorporar es del orden del 20 %.

En el Capítulo 4 y en trabajos previos [16-18], se ha demostrado que con temperaturas de curado de 20 °C, la incorporación de escoria al cemento produce un aumento en el contenido de agua no evaporable en las primeras edades, debido al efecto filler; y en las edades más avanzadas dado por el progreso de la hidratación de la escoria.

Sin embargo, para elevados contenidos de escoria en el cemento, el efecto físico no puede compensar el efecto de dilución del mismo producido por la menor cantidad de material inicialmente reactivo, generándose una disminución en el contenido de agua no evaporable y en la resistencia mecánica a medida que se incrementa el contenido de escoria [3].

Los menores contenidos de agua no evaporable obtenidos a 2 días para las pastas con escoria (Figura 5.4b y c) y el considerable aumento en el tiempo para alcanzar el 50 % de la reacción (Figura 5.6), permiten justificar la importante disminución de la resistencia que presentan a medida que aumenta el contenido de escoria.

A edades más avanzadas, el contenido de agua no evaporable aumenta y el contenido de *CH* disminuye debido a su consumo durante la reacción de la adición (Tabla 5.5), en consecuencia se puede incorporar hasta 60 % de escoria para alcanzar una resistencia similar o mayor a la registrada por la pasta *CPN* (Figuras 5.2 y 5.3).

Sin embargo, el aumento de la temperatura modifica la velocidad de hidratación tanto del cemento portland como de la escoria y esto tiene un efecto directo sobre el desarrollo de la resistencia del cemento mezcla.

En las primeras edades, a medida que aumenta la temperatura la pasta *CPN* registra un aumento en el contenido de agua no evaporable y una disminución del tiempo necesario para alcanzar el 50 % de reacción (de 62.8 a 21.8 h). Estos datos también son corroborados por el incremento en la cantidad de *CH* que crece un 24 % cuando la temperatura aumenta de 20 a 60 °C (Tabla 5.5). Por lo tanto, el aumento en la velocidad de hidratación del cemento portland se traduce en un incremento en la resistencia mecánica (ver Figuras 5.2a y 5.3a).

A edades más avanzadas, a medida que aumenta la temperatura el contenido de agua no evaporable y la cantidad de *CH* disminuyen, poniendo en evidencia la menor hidratación alcanzada por el cemento portland y las pastas registran menores resistencias mecánicas.

Este comportamiento puede ser atribuido a que el incremento de la temperatura acelera las reacciones químicas de la hidratación del cemento *CPN*, aumentando la resistencia temprana de la pasta. Sin embargo, una rápida hidratación inicial puede generar una microestructura menos homogénea con un elevado porcentaje de poros y una disminución de la hidratación a edades más avanzadas [3], debido a que la acumulación de los productos de hidratación sobre la superficie de los granos de cemento retrasa la posterior hidratación del núcleo anhidro [7] y genera una menor ganancia de la resistencia a edades avanzadas (ver Figuras 5.2c y d, 5.3c y d).

Por otra parte, las pastas con escorias registran un importante aumento en el contenido de agua no evaporable (Figuras 5.4b y c) y una considerable disminución en el tiempo para alcanzar el 50 % de la reacción cuando se incrementa la temperatura. Por ejemplo, para la pasta *CPN+80E* el valor de t_{50} disminuye de 20.1 (482.4 h) a 3.9 (93.8 h) días cuando la temperatura crece de 20 a 40 °C. Adicionalmente, esta pasta también verifica una disminución en la cantidad de *CH* (Tabla 5.5). Estos resultados justifican el importante incremento de la resistencia inicial que tienen los cementos con escoria a medida que aumenta la temperatura. A 2 días, el curado a 60 °C permite al cemento con 55% de escoria obtener una resistencia similar a la registrada en la pasta *CPN* a 20 °C.

Lo observado puede deberse a que la temperatura aumenta la solubilidad de los hidróxidos alcalinos [1] y la velocidad de reacción de las fases componentes del cemento generando una mayor disponibilidad de hidróxidos que acelera la hidratación inicial de la escoria [9,11].

No obstante, este incremento no sólo es debido a la mayor cantidad de escoria que ha reaccionado, pues algunos autores [4,19] también lo atribuyen a la microestructura más densa de los productos de hidratación y a la obtención de una estructura de poros más discontinua.

Para la pasta *CPN+40E*, entre los 7 y 90 días no se verifican diferencias muy importantes en el contenido de agua no evaporable obtenido a 40 y a 60 °C (Figura 5.4b). Este comportamiento puede atribuirse a que, la temperatura de curado óptima de un cemento con escoria también depende del porcentaje de adición, debido a que estos materiales responden diferencialmente a las variaciones de temperatura de curado.

Se ha demostrado que una elevada temperatura de curado aumenta el grado de hidratación inicial de los compuestos del cemento portland, pero este comportamiento se revierte a edades

avanzadas. Sin embargo, la escoria requiere una mayor energía de activación y de acuerdo a la fórmula de Arrhenius la temperatura produce un incremento en su reacción a todas las edades estudiadas [20]. Debido a la diferencia en la respuesta de estos materiales frente a la temperatura el comportamiento del cemento mezcla dependerá de las proporciones relativas de los materiales. Como regla general puede adoptarse que a medida que aumenta el contenido de escoria, la temperatura debe incrementarse para acelerar su hidratación inicial y en consecuencia aumenta la resistencia del cemento mezcla a las primeras edades.

Por otra parte, la Figura 5.8 muestra que independientemente de la temperatura de curado, la incorporación de escoria al cemento produce un incremento en la relación entre la resistencia a flexión y la resistencia a compresión [21].

El aumento en la compacidad de la matriz [1] es la responsable de este comportamiento, pues la cantidad de CH presente en la pasta disminuye a medida que aumenta el contenido de escoria, por el efecto de dilución del cemento y por el consumo de este producto durante su hidratación. Por otra parte, la escoria rompe la orientación del CH generado durante la hidratación de los silicatos de calcio del clinker portland, reemplazando los cristales de CH grandes y orientados por otros más pequeños y poco orientados. Para una resistencia a compresión de 45 MPa, la resistencia a flexión alcanzada por la pasta con escoria es 12 % mayor que la obtenida por la pasta CPN [22].

Por último, los valores obtenidos de energía de activación aparente de los cementos estudiados, confirma el aumento de la velocidad de hidratación que produce el incremento de la temperatura de curado en las primeras edades. Razón por la cual, los cementos con escoria granulada de alto horno demuestran un excelente desempeño en la industria de premoldeados sometidos a curado acelerado con vapor a presión normal [23].

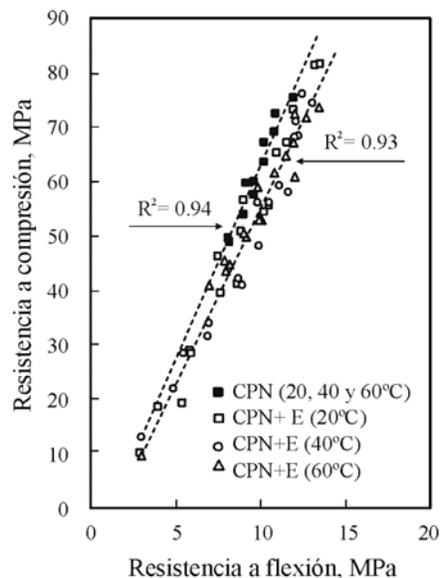


Figura 5.8: Relación entre la resistencia a compresión y flexión de las pastas estudiadas.

7.- Conclusiones

La aplicación de herramientas de diseño ha permitido evaluar la influencia de la temperatura de curado sobre el desarrollo de la hidratación, a edad temprana, en pastas de cemento con contenido variable de escoria granulada de alto horno. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que:

A temprana edad, la activación térmica de la escoria permite obtener resistencias mecánicas similares a la registrada por la pasta *CPN*, empleando cementos con elevados contenidos de adición. Esta respuesta se basa en el incremento de la energía de activación que presentan los cementos con escoria.

La incorporación de escoria al cemento produce un incremento en la relación entre la resistencia a flexión y la resistencia a compresión.

La temperatura de curado óptima del cemento con escoria para alcanzar una determinada evolución de la resistencia dependerá de las proporciones de cemento y escoria, considerando que a medida que aumente el contenido de adición se deberá incrementar la temperatura de curado del cemento mezcla.

8.- Referencias

- 1.- ACI 233, "Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete", ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- 2.- D.M. Roy, G.M. Idorn. "Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete". ACI Journal, 79, (6), 444-456, 1982.
- 3.- J.I. Escalante, L. Gómez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, J. Méndez. "Reactivity of blast-furnace slag in portland cement blends hydrated under different conditions". Cement and Concrete Research, 31, (10), 1403-1409, 2001.
- 4.- J.I. Escalante, J.H. Sharp. "The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures". Cement and Concrete Research, 31, (5), 695-702, 2001.
- 5.- Y. Cao, R.J. Detwiler. "Backscattered Electron Imaging of cement pastes cured at elevated temperatures". Cement and Concrete Research, 25, (3), 627-638, 1995.
- 6.- J.C. Chern, Y.W. Chan. "Effect of temperature and humidity conditions on the strength of furnace slag cement concrete". ACI SP 114, Vol 2, 1377-1397, 1989.
- 7.- A. Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo II. Editorial LIMUSA. Méjico, 1981.
- 8.- K.L. Scrivener, W. Wieker. "Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures". Proc. 9th International Congress on Chemistry of Cement. New Delhi, I, 449-482, 1992.
- 9.- J.I. Escalante-García, J.H. Sharp. "The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements". Cement and Concrete Composites, 26, (8), 967-976, 2004.
- 10.- D. Montgomery, G. Runger. "Probabilidad y Estadística Aplicadas a la Ingeniería". Mc Graw Hill, México, 787p, 1996.
- 11.- T. Ramlochan., M.D.A. Thomas, R.D. Hooton. "The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature. Part II: Microstructural and microchemical investigations". Cement and Concrete Research, 34, (8), 1341-1356, 2004.
- 12.- F. Massazza, M. Daimon. "Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems". Proc. 9th International Congress on Chemistry of Cement. New Delhi, I, 383-446, 1992.

- 13.- A. Fernández-Jiménez, F. Puertas. "Alkali-Activated Slag Cements: Kinetic Studies". Cement and Concrete Research, 27, (3), 359-368, 1997.
- 14.- Guo, Chengju. "Maturity of Concrete: Method for Predicting Early-Stage Strength". ACI Materials Journal, 86, (4), 341-353, 1989.
- 15.- K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler. "Later-Age Strength Prediction by a Modified Maturity Model". ACI Materials Journal, 90, (3), 220-227, 1993.
- 16.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag", Cement and Concrete Composites, 25, (1), 61-67, 2003.
- 17.- M.F. Carrasco, G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Cementos a medida con material calcáreo y escoria granulada de alto horno: Optimización de la resistencia". Revista de la Construcción, Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica de Chile, 4, (1), 24-34, 2005.
- 18.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Concretes with ternary cements. Part I: Early stage and mechanical strength". Materiales de Construcción, 56, (284), 55-67, 2006.
- 19.- Y. Cao, R.J. Detwiler. "Backscattered Electron Imaging of cement pastes cured at elevated temperatures". Cement and Concrete Research, 25, (3), 627-638, 1995.
- 20.- N.J. Carino, R.C. Tank. "Maturity Functions for Concretes Made with various Cements and Admixtures". ACI Materials Journal, 89, (2), 188-196, 1992.
- 21.- V.L. Bonavetti. "Hormigón con elevado contenido de adiciones (Green Concrete)". Hormigones Especiales, Editado por la Asociación Argentina de Tecnología del hormigón, 97-142, 2004.
- 22.- C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "Efecto de la temperatura de curado sobre la resistencia de pastas de cemento con escoria granulada de alto horno". Revista de la Construcción Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica (Chile), 6, (2), 4 -15, 2007.
- 23.- P. Corallo, E. Becker, G. Fornasier. "Influencia del tipo de cemento en las propiedades de hormigones curados a vapor". <http://www.lomanegra.com.ar>.

Activación física y térmica de la escoria: Sinergia sobre la reactividad inicial en cementos con medio y alto contenido de adición

1.- Introducción

De acuerdo a los antecedentes expuestos en el Capítulo 1, el empleo de escoria granulada de alto horno en la formulación de cementos compuestos produce cambios en el progreso de la hidratación temprana de los mismos, manifestando en las primeras edades, a medida que aumenta el nivel medio de adición en el cemento, un retraso en la ganancia de resistencia mecánica comparado al cemento sin adiciones [1-3].

Con la incorporación de escoria se producen efectos físicos (efecto de dilución y filler) y químicos (actividad cementante) sobre las reacciones de hidratación, que dependiendo de las proporciones de los materiales, y de sus características físicas y químicas, varían su importancia en función del tiempo. Así, el efecto de dilución dado por la menor cantidad de material inicialmente reactivo, se encuentra presente durante toda la hidratación; el efecto filler que genera la estimulación de la reacción del clinker portland, es preponderante en las primeras edades de la misma y la reacción cementante, generalmente se encuentra diferida en el tiempo.

De esta manera, los capítulos desarrollados previamente han evaluado la incidencia a primeras edades de diferentes variables (a/mc , temperatura de curado, contenidos de reemplazo y finura Blaine de la escoria granulada de alto horno) sobre la modificación de la cinética de la reacción de la escoria y su influencia sobre el desarrollo de las propiedades mecánicas de las pastas de cementos mezcla. Para este fin, se ha utilizado un diseño de experimentos, analizando en cada uno de ellos la interacción de dos de estas variables.

Los resultados presentados en el Capítulo 4 muestran que la resistencia de las pastas a primeras edades disminuye a medida que se incrementa el nivel de reemplazo de cemento por escoria granulada de alto horno; este comportamiento es atribuido al efecto dilución. Sin embargo, las disminuciones de las resistencias decrecen a medida que se incrementa la finura de la escoria, debido a la activación física de la adición. De esta manera, el aumento de la finura de la escoria

produce un incremento en la velocidad de reacción del cemento portland y de la escoria. El primero es atribuido al efecto filler y el segundo es debido a la mayor área superficial de la escoria que constituye el material latente para la hidratación [7].

En el Capítulo 5, los resultados comprueban que el aumento de la temperatura de curado acelera la ganancia de resistencia temprana de los cementos con escoria de finura comercial (Blaine 460 m²/kg), debido a que se produce un incremento en la solubilidad de los hidróxidos alcalinos y una mayor velocidad de reacción inicial de las fases componentes del cemento [5]. En consecuencia, se genera una importante disponibilidad de álcalis en el sistema que incrementa la reacción inicial de la adición, ocasionando que la resistencia a 2 días de las pastas con hasta 60 % de escoria curadas a 60 °C sea similar a la pasta *CPN* curada a 20 °C.

Por último, cuando las características físicas y químicas de la escoria se mantienen constantes y las condiciones de curado no se modifican, la cantidad de escoria que podrá hidratarse dependerá de la relación a/mc [8-9]. Este parámetro determina la disponibilidad de espacio para alojar los productos de hidratación, pues el *CSH* generado durante la hidratación de la escoria ocupa mayor volumen que el correspondiente al generado por la hidratación el cemento portland [10].

En resumen, los tiempos de reacción y las resistencias desarrolladas por las pastas elaboradas con contenidos medios o altos de escoria serán función del efecto de dilución, del efecto de estimulación de la reacción de los componentes del cemento portland y de la aceleración de la reacción de la escoria ocasionada por el aumento en la temperatura de curado y/o la finura de sus partículas y de la relación a/mc , que definirá el espacio disponible para alojar los productos de hidratación.

En el presente capítulo se plantea evaluar la acción conjunta de la relación a/mc , la temperatura de curado y la finura de la escoria sobre el progreso de la hidratación temprana de los cementos con contenidos medios y altos de escoria granulada de alto horno. Para lograr este objetivo, se empleó un diseño de experimentos central compuesto centrado para analizar la interacción de la finura de la escoria granulada de alto horno (finura Blaine de 460, 680 y 900 m²/kg) y de la temperatura de curado (20, 40 y 60 °C) sobre el desarrollo de la resistencia a compresión en pastas de cemento con medio o alto contenido de escoria (40 y 80 %), elaboradas con relación a/mc de 0.30, 0.40 y 0.50.

La respuesta analizada en dicho sistema fue la resistencia a compresión sobre las pastas de cementos con escoria a 2, 7 y 28 días. La misma fueron seleccionadas ya que la activación busca estimular las características hidráulicas de la escoria granulada de alto horno a primeras edades, y la resistencia a 28 días es uno de los criterios para la aceptación de los cementos con escoria que cumplan las normas y reglamentos.

Complementariamente, se evaluó la cantidad de agua no evaporable como estimador del grado de hidratación, y también se calculó la energía de activación de los cementos mezclas estudiados.

2.- Diseño de experimentos

El estudio de la sinergia de la activación térmica y física de los cementos con medio y alto contenido de escoria en pastas con diferentes relaciones a/mc , se planteó como un sistema de variables interrelacionadas, cuyas dos variables experimentales fueron la temperatura de curado y la finura Blaine de la escoria granulada de alto horno. La Figura 6.1 muestra el dominio definido por los puntos experimentales (•) que conforman el diseño de experimentos adoptado para cada cemento mezcla y relación a/mc estudiados.

A partir de este sistema, la resistencia a compresión se analizó por superficies de respuestas utilizando un modelo de segundo orden (ecuación 6.1):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (\text{ec. 6.1})$$

donde, Y : es la resistencia a compresión evaluada para cada edad y relación a/mc , X_1 es la temperatura y X_2 es la finura Blaine y $\beta_0 \dots \beta_5$ son los coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados que se informan en la Tabla 6.1 y 6.2.

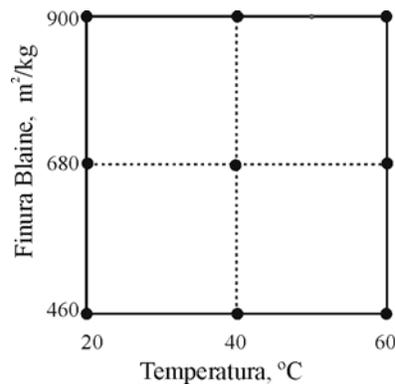


Figura 6.1: Dominio de los cementos con medio y alto contenido de escoria estudiados.

Tabla 6.1: Coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados, R^2 y Test de Fischer ($Prob > F$) de las pastas a/mc 0.30.

Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión, CPN+40E						R^2	Prob > F
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	-22.90	1.53	0.09	-8.28*	-0.02*	-0.61*	0.99	<0.0001
7	-4.10	1.33	0.13	-8.63*	-0.07*	-0.63*	0.98	0.0092
28	14.70	1.08	0.16	-6.56*	-0.08*	-0.94*	0.97	0.0191
Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión, CPN+80E						R^2	Prob > F
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	-59.62	2.38	0.09	-0.02	-0.02*	-0.63*	0.99	0.0042
7	-50.99	1.24	0.19	-1.63*	-0.08*	-1.16*	0.98	0.0099
28	-3.13	0.80	0.17	-2.90*	-0.09*	-0.61*	0.99	0.0024

(*) el número informado $\times 10^{-3}$

Tabla 6.1 cont: Coeficientes estimados a partir del método de mínimos cuadrados, R^2 y Test de Fischer ($Prob > F$) de las pastas a/mc 0.40 y 0.50.

Relación a/mc 0.40								
Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión, $CPN+40E$						R^2	$Prob > F$
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	-7.22	-0.09	0.09	4.74*	-0.05*	0.13*	0.96	0.0269
7	11.88	1.60	0.95*	-0.02	0.03*	-0.01*	0.94	0.0448
28	37.39	0.66	0.05	-8.42*	-0.02*	-0.06*	0.97	0.0202
Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión, $CPN+80E$						R^2	$Prob > F$
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	-68.98	1.25	0.16	-0.42*	-0.06*	-0.93*	0.99	0.0028
7	-103.23	1.29	0.31	-4.38*	-0.16*	-0.84*	0.99	0.0040
28	-26.48	-0.25	0.23	2.39*	-0.14*	0.29*	0.99	0.0040
Relación a/mc 0.50								
Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión, $CPN+40E$						R^2	$Prob > F$
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	-22.55	0.40	0.08	-5.21*	-0.05*	0.53*	0.99	0.0047
7	-16.15	0.39	0.13	-1.22*	-0.07*	-0.09*	0.98	0.0057
28	12.94	0.37	0.12	-1.70*	-0.07*	-0.20*	0.97	0.0201
Edad, días	Coeficientes resistencia a compresión, $CPN+80E$						R^2	$Prob > F$
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5		
2	-17.29	0.89	0.19	-7.17*	-0.02*	-0.04*	0.99	0.0014
7	-72.28	1.31	0.19	-3.22*	-0.08*	-0.94*	0.99	0.0017
28	-22.68	0.23	0.18	-1.58*	-0.01*	0.02*	0.99	0.0033

(*) el número informado $\times 10^{-3}$

El coeficiente R^2 fue mayor a 0.94 (Tabla 6.1) indicando una buena correlación entre los valores experimentales y calculados. La máxima diferencia entre la resistencia a compresión experimental y calculada fue de ± 5.5 %. Los modelos analizados mostraron valores de $Prob > F$ menores que 0.05 indicando que todos son significativos.

3.- Efecto sobre la resistencia

3.1.- Resistencia a compresión

En la Tabla 6.2 y 6.3 se informan los valores experimentales de la resistencia a compresión obtenidos para la pasta CPN a 20 °C, y los obtenidos para las pastas $CPN+40E$ y $CPN+80E$, respectivamente.

Las Figuras 6.2 a 6.7 muestran las curvas de isorrespuestas de la resistencia a compresión de las pastas con 40 % ($CPN+40E$) y 80 % de escoria ($CPN+80E$) con relaciones a/mc 0.30, 0.40 y 0.50 a 2, 7 y 28 días. Dichas curvas surgen de los modelos obtenidos e informados en la Tabla 6.1 y se analizan a continuación para cada contenido de escoria estudiado.

Tabla 6.2: Resistencia a compresión de las pastas *CPN* curadas a 20 °C, en MPa.

Edad	$a/mc = 0.30$	$a/mc = 0.40$	$a/mc = 0.50$
2 días	60.67	46.14	19.98
7 días	69.30	56.95	47.65
28 días	87.33	69.00	60.14

Tabla 6.3: Resistencia a compresión de las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E*, en MPa.

Edad	Temperatura	Finura 460 m ² /kg			Finura 680 m ² /kg			Finura 900 m ² /kg		
		0.30	0.40	0.50	0.30	0.40	0.50	0.30	0.40	0.50
Pasta CPN+40E										
2 días	20 °C	37.02	28.86	14.42	48.16	39.46	19.70	58.03	42.02	17.65
	40 °C	51.80	31.50	18.72	60.65	46.32	31.43	67.65	49.22	33.06
	60 °C	59.97	44.78	22.38	66.90	50.00	33.38	70.25	60.33	32.34
7 días	20 °C	60.53	41.20	34.20	68.00	53.79	36.72	71.01	60.83	43.60
	40 °C	68.80	56.00	37.44	77.36	62.96	45.66	76.67	70.26	47.13
	60 °C	74.39	53.01	34.21	77.24	55.86	39.09	73.77	72.44	41.36
28 días	20 °C	81.36	65.18	58.60	90.23	72.93	55.00	93.84	75.75	53.30
	40 °C	87.10	68.30	55.40	92.15	76.38	54.20	89.05	80.98	54.10
	60 °C	85.20	67.20	49.40	88.93	71.18	49.40	81.25	78.88	49.30
Pasta CPN+80E										
2 días	20 °C	11.01	9.20	4.99	26.93	24.11	8.93	32.75	33.70	12.04
	40 °C	37.06	21.86	14.88	42.59	36.65	17.59	50.56	44.09	19.62
	60 °C	45.23	40.91	17.33	50.06	47.25	20.06	55.94	49.02	23.62
7 días	20 °C	33.62	19.30	16.26	55.18	47.30	33.18	62.37	52.54	47.64
	40 °C	46.86	33.64	28.62	60.29	53.57	45.95	65.34	59.14	50.95
	60 °C	59.23	43.66	40.16	63.10	57.23	51.16	67.57	62.15	54.92
28 días	20 °C	64.51	50.83	43.65	74.12	64.94	56.68	77.07	69.19	55.26
	40 °C	70.40	48.14	47.52	79.63	69.06	61.18	78.17	73.25	64.19
	60 °C	75.34	53.01	52.80	81.25	72.23	65.25	77.15	76.45	68.35

Pasta CPN+40E: A 2 días, en la Figura 6.2 se observa un aumento de la resistencia a medida que se incrementa la finura de la escoria (eje X_2), pero este incremento es menor cuando aumenta la relación a/mc . Para un curado a 20 °C y relación a/mc de 0.30, la resistencia de la pasta con escoria de finura 460 m²/kg es de 37.02 MPa, mientras que la resistencia de la pasta con una finura de 900 m²/kg es de 58.03 MPa, generándose un aumento del 57 %. Para las relaciones a/mc de 0.40 y 0.50, el incremento entre estas pastas es de 46 y 22 %, respectivamente.

Para todas las relaciones a/mc , el incremento de la temperatura de curado de 20 a 60 °C siempre produce un aumento mayor al 50 % en la resistencia a compresión de las pastas con escoria de finura 460 m²/kg. Aunque, estos aumentos originados por el incremento de la temperatura de

curado se atenúan con el incremento de la finura en las pastas con relaciones a/mc 0.30 y 0.40. Así, el incremento de la resistencia obtenido entre la mínima y máxima temperatura de curado fueron de 62, 39 y 21% para las pastas con escoria de finura 460, 680 y 900 m^2/kg elaboradas con relación a/mc de 0.30, respectivamente; mientras que para las pastas con relación a/mc de 0.40, los aumentos fueron del 55, 27 y 43 %, respectivamente.

Sin embargo, un comportamiento inverso se observa en las pastas con relación a/mc 0.50, donde los incrementos de la resistencia entre los valores extremos de temperatura de curado son más importantes a medida que la finura de la escoria aumenta.

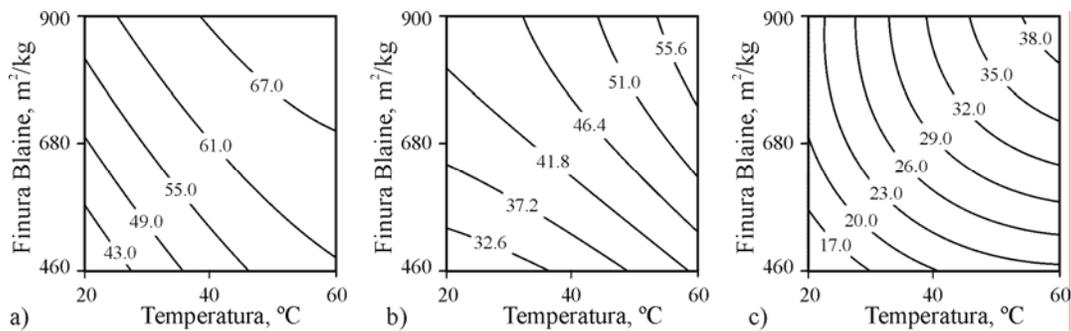


Figura 6.2: Curvas de isorrespuestas de resistencia a compresión en pastas *CPN+40E* a 2 días. a) relación a/mc 0.30, b) relación a/mc 0.40 y c) relación a/mc 0.50.

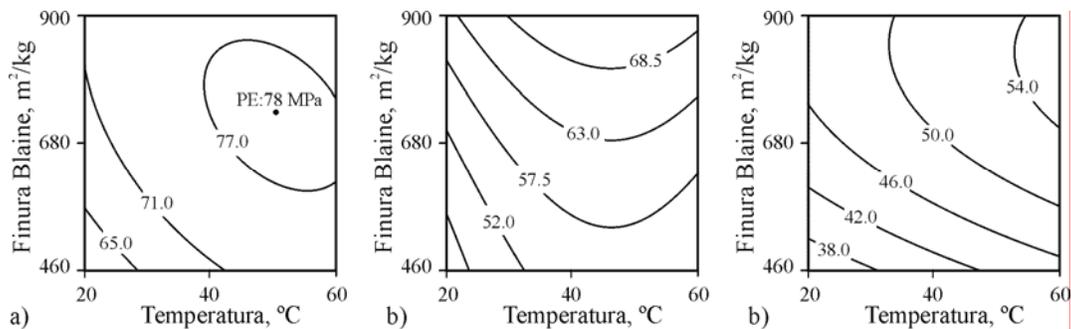


Figura 6.3: Curvas de isorrespuestas de resistencia a compresión en las pastas *CPN+40E* a 7 días. a) relación a/mc 0.30, b) relación a/mc 0.40 y c) relación a/mc 0.50.

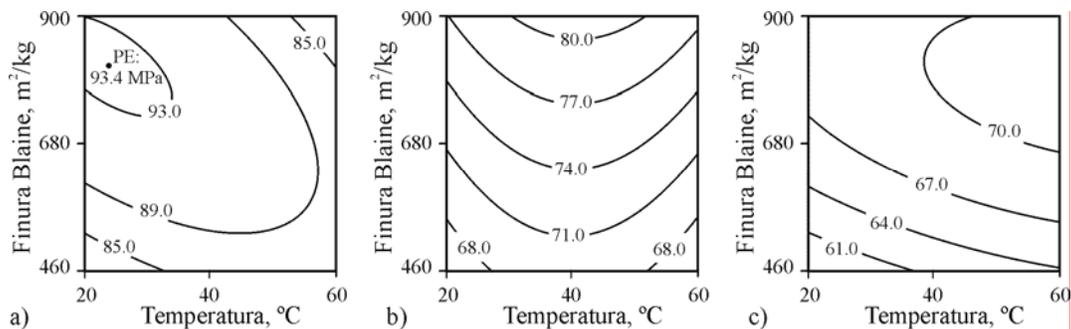


Figura 6.4: Curvas de isorrespuestas de resistencia a compresión en las pastas *CPN+40E* a 28 días. a) relación a/mc 0.30, b) relación a/mc 0.40 y c) relación a/mc 0.50.

De esta manera, los incrementos fueron del 55, 88 y 80 % para las pastas con escoria de finura 460, 680 y 900 m²/kg, respectivamente.

En todos los casos, la inclinación de las curvas de isorrespuestas muestra que existe una fuerte interacción entre la activación térmica y física. El incremento de la finura y de la temperatura de curado desde el extremo inferior del dominio (20 °C, 460 m²/kg) al superior (60 °C, 900 m²/kg) prácticamente duplica la resistencia de las pastas a 2 días. El incremento relativo de la resistencia fue 189, 209 y 269 % para las relaciones a/mc 0.30, 0.40 y 0.50, respectivamente. La inclinación de las curvas también indica que se puede obtener el mismo valor de resistencia empleado por cualquiera de los dos métodos de activación.

A 7 días, el incremento de la resistencia que produce el aumento de la temperatura o la finura son menos significativos que a 2 días. Para un aumento de la temperatura de 20 a 60 °C se produce un incremento menor al 30 %, y para el aumento de la finura de 460 a 900 m²/kg el incremento es menor del 40 %. Para las pastas con relación a/mc de 0.30 (Figura 6.3a), la superficie de respuesta presenta un punto estacionario (punto de máxima resistencia: 78.0 MPa) para valores de $X_1=50$ °C y $X_2=700$ m²/kg; provocado un corrimiento de la zona de máxima resistencia hacia finuras y temperaturas menores, con respecto a la observada a 2 días.

Las pastas con relación a/mc de 0.40 (Figura 6.3b) presentan un giro de las curvas de isorrespuestas manteniendo cierta simetría con respecto a $X_1 =45$ °C. Así, la zona de máxima resistencia (68.5 MPa) es alcanzada por pastas con escoria de finura 900 m²/kg para 30 °C < X_1 < 60 °C. Mientras que las pastas con relación a/mc de 0.50, las curvas de isorrespuestas poseen contornos similares a los obtenidos a 2 días (Figura 6.3c), ubicándose la zona de máxima resistencia en la región del dominio de 55 °C < X_1 < 60 °C y 680 m²/kg < X_2 < 900 m²/kg.

La forma de las curvas de isorrespuesta indica que la interacción entre las variables es más significativa solo para los cementos de baja y media finura cuando se curan a temperatura. La resistencia desde su mínimo en el dominio (20 °C, 460 m²/kg) a su máximo varía entre 20 y 60 % dependiendo de la relación a/mc .

A 28 días, la Figura 6.4a muestra que las pastas con escoria relación a/mc de 0.30 registran un traslado del punto estacionario (93.4 MPa) a la zona $X_1 =25$ °C y $X_2 =800$ m²/kg. Mientras que las curvas de superficies de respuestas de las pastas con escoria relaciones a/mc 0.40 y 0.50 presentan igual comportamiento que a 7 días (Figuras 6.4b y 6.4c). De esta manera, existe un gran número de combinaciones posibles de las variables X_1 y X_2 que permiten alcanzar la resistencia máxima (70.0 MPa) de las pastas con relaciones a/mc 0.50; mientras que las pastas con relaciones a/mc 0.40 el eje de simetría se traslada para $X_1 =40$ °C.

Para todas las relaciones a/mc , la interacción es mucho menos significativa y no superando el 20 % de incremento de la resistencia cuando se modifican las variables de finura y temperatura de curado en el dominio.

Pasta CPN +80E: A 2 días, la Figura 6.5 muestra que el contorno de las curvas presentan un comportamiento similar al registrado por la pasta CPN+40E. Sin embargo, en estas pastas las superficies de isorrespuestas presentan mayor pendiente indicando que cuando el contenido de escoria es muy elevado, tanto la temperatura de curado como la finura de la escoria ejercen una mayor influencia sobre la resistencia.

Para una temperatura de curado de 20 °C, la pasta con escoria de finura 900 m²/kg registra una resistencia de 32.75, 33.70 y 12.04 MPa para relaciones a/mc de 0.30, 0.40 y 0.50 respectivamente, mientras que las pastas con escoria de finura 460 m²/kg sólo alcanza 11.01, 9.0 y 4.99 MPa para estas relaciones de a/mc . El incremento de la finura puede duplicar y triplicar la resistencia a 2 días. Para las relaciones a/mc estudiadas, el aumento de la temperatura de curado 20 a 60 °C puede triplicar y cuadruplicar la resistencia de las pastas con escoria de 460 m²/kg. La forma de la curvas de isorrespuestas también indica una fuerte interacción entre los dos métodos de activación, cuya combinación permiten hasta quintuplicar la resistencia a 2 días de estos cementos.

A 7 días (Figura 6.6), siguiendo el eje X_1 se observa que la ganancia de resistencia de la escoria 460 m²/kg a medida que la temperatura de curado aumenta es menor que a 2 días, pero este incremento es aún muy significativo (76, 126 y 147 % para las relaciones a/mc 0.30, 0.40 y 0.50, respectivamente).

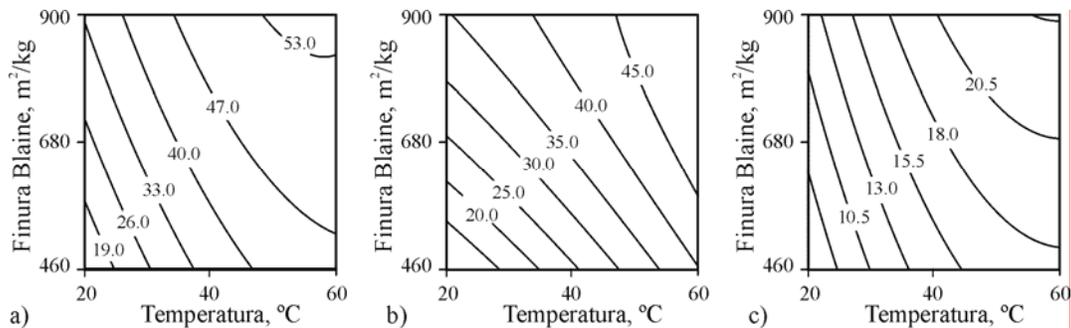


Figura 6.5: Curvas de isorrespuestas de resistencia a compresión de las pastas CPN+80E a 2 días. a) relación a/mc 0.30, b) relación a/mc 0.40 y c) relación a/mc 0.50.

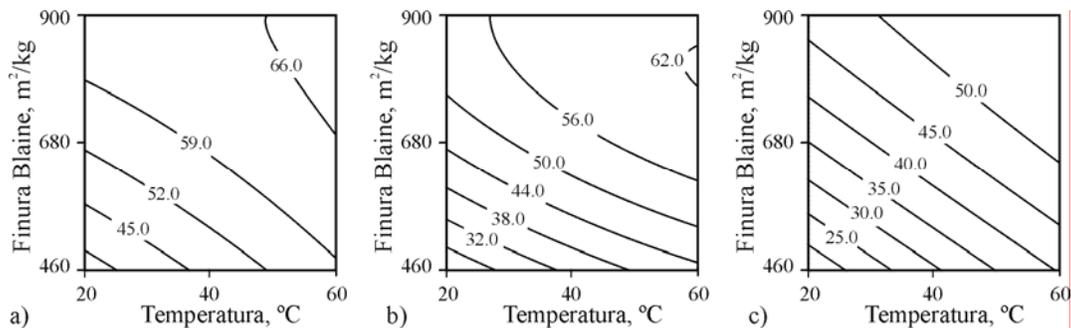


Figura 6.6: Curvas de isorrespuestas de resistencia a compresión de las pastas CPN+80E a 7 días. a) relación a/mc 0.30, b) relación a/mc 0.40 y c) relación a/mc 0.50.

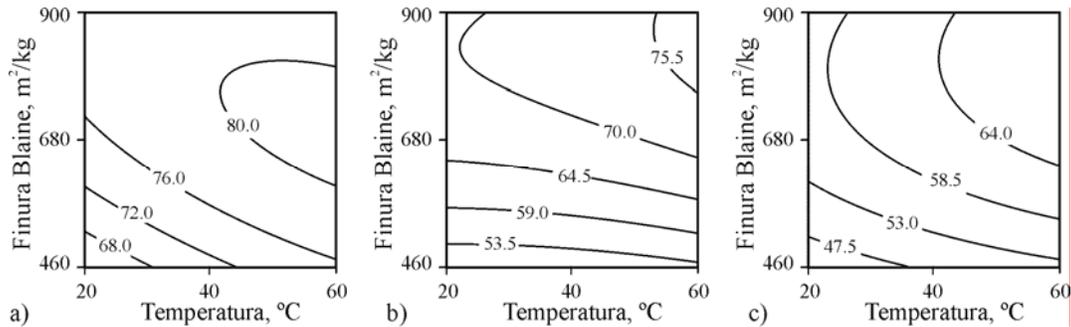


Figura 6.7: Curvas de isorrespuestas de resistencia a compresión de las pastas *CPN+80E* a 28 días. a) relación a/mc 0.30, b) relación a/mc 0.40 y c) relación a/mc 0.50.

Este comportamiento es más atenuado para las pastas de escoria con finuras $> 680 \text{ m}^2/\text{kg}$. Por otro lado, el incremento de la finura también presenta un aumento de la resistencia a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ del 85, 172 y 192 %, para las relaciones a/mc de 0.30, 0.40 y 0.50, respectivamente. La interacción entre las variables también es significativa, especialmente para los cementos con escoria de finura menor a $680 \text{ m}^2/\text{kg}$.

A 28 días para todas las relaciones a/mc estudiadas, el incremento de la temperatura produce un leve (4 al 20%) incremento de la resistencia. El aumento de la finura superior a $680 \text{ m}^2/\text{kg}$ no produce ninguna mejora en la resistencia (ninguna curva de isorespuesta corta el eje X_2).

Las pastas con relación a/mc de 0.30 (Figura 6.7a) presentan la zona de máxima resistencia en el dominio $40 \text{ }^\circ\text{C} < X_1 < 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $570 \text{ m}^2/\text{kg} < X_2 < 790 \text{ m}^2/\text{kg}$; mientras que las pastas relación a/mc de 0.40 y finuras $< 680 \text{ m}^2/\text{kg}$ (Figura 6.7b) las curvas de isorrespuestas tienden a ser paralelas a la variable X_1 , mostrando la independencia de la resistencia de la temperatura de curado. La interacción entre las variables solo aparece como relativamente importante para las pastas de relación a/mc de 0.30 y finura de la escoria menor a $680 \text{ m}^2/\text{kg}$.

4.- Efectos sobre la hidratación

4.1.- Contenido de agua no evaporable

La evolución del contenido de agua no evaporable de las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E*, con diferentes tamaños de partículas, relaciones a/mc y temperaturas de curado, se muestran en las Figuras 6.8 y 6.9, respectivamente.

En las mismas puede observarse que, cuando la finura de la escoria es de $460 \text{ m}^2/\text{kg}$, las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E* presentan un incremento del contenido de agua no evaporable con el aumento de la temperatura, siendo estos incrementos más pronunciados en las pastas de mayor contenido de adición. Esta tendencia se verifica para todas las edades estudiadas, con excepción de la pasta *CPN+40E* con relaciones a/mc de 0.40 y 0.50 en la cual el contenido de agua no evaporable a 28 días resulta mayor para la temperatura de curado de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

A 2 días las pastas *CPN+40E* de finura $460 \text{ m}^2/\text{kg}$ con distintas relaciones a/mc , presentan un incremento del contenido de agua no evaporable entre 35 y 58 % cuando la temperatura de curado

aumenta de 20 a 60 °C; mientras que estos incrementos son mucho mayores (63 y 89 %) para las pastas *CPN+80E*. Un comportamiento similar, a 2 días, se observa en las pastas con 40 y 80 % de escoria de finura 680 y 900 m²/kg.

A partir de los 7 días, el comportamiento es heterogéneo presentando cierta tendencia en los resultados del contenido de agua no evaporable, según la finura de la escoria y las relaciones *a/mc*. A esta edad las pastas con escoria finura 680 m²/kg y distintas relaciones *a/mc* registran los máximos valores de contenido de agua no evaporable cuando la temperatura de curado es mayor a 40 °C, mientras que las pastas con escoria de finura 900 m²/kg y distintas relaciones *a/mc* estos valores se obtienen para una temperatura de curado menor (40 °C).

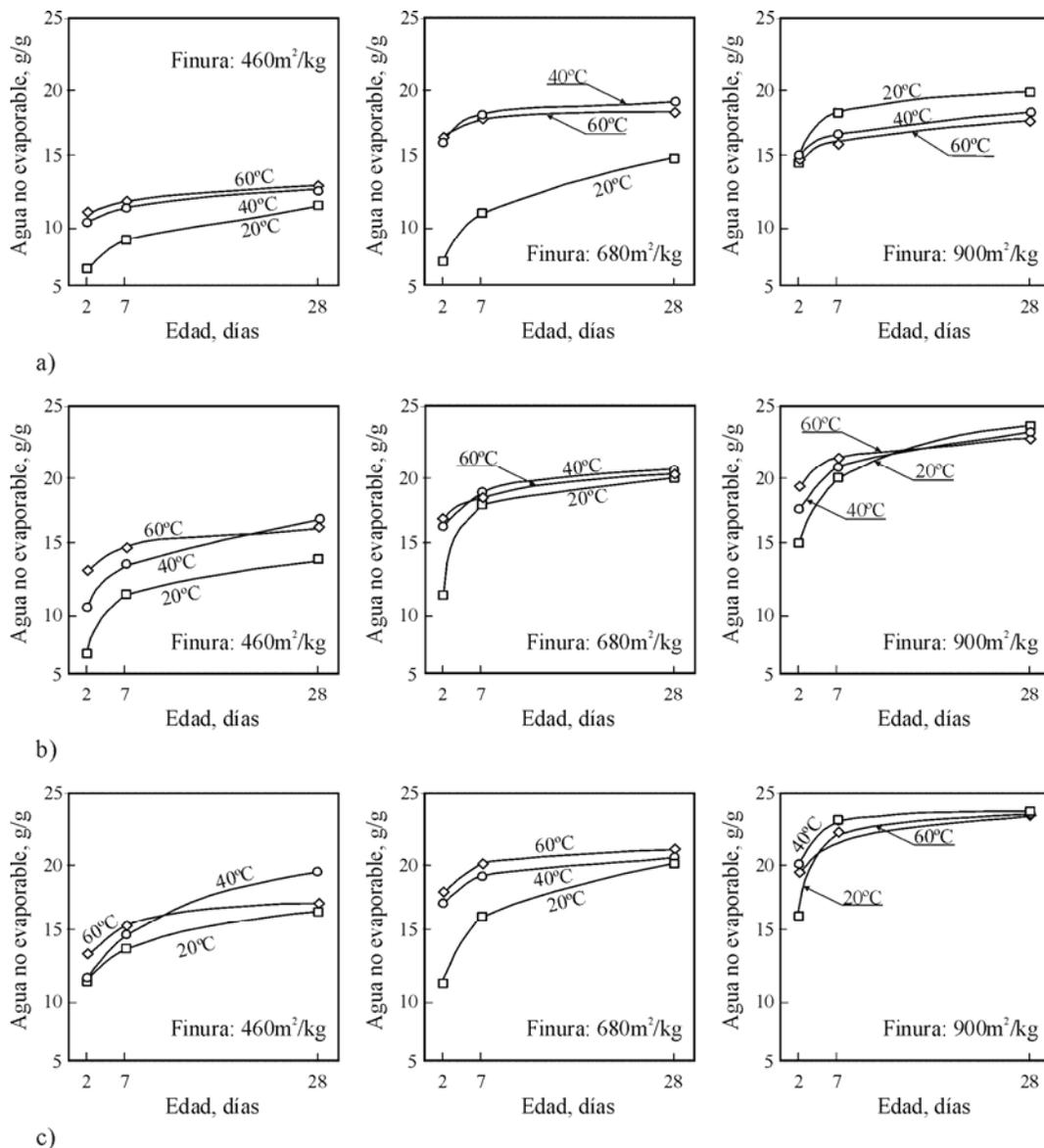


Figura 6.8: Agua no evaporable de las pastas con 40 % de escoria, a distintas temperaturas de curado. a) relación 0.30, b) relación 0.40 y c) relación 0.50.

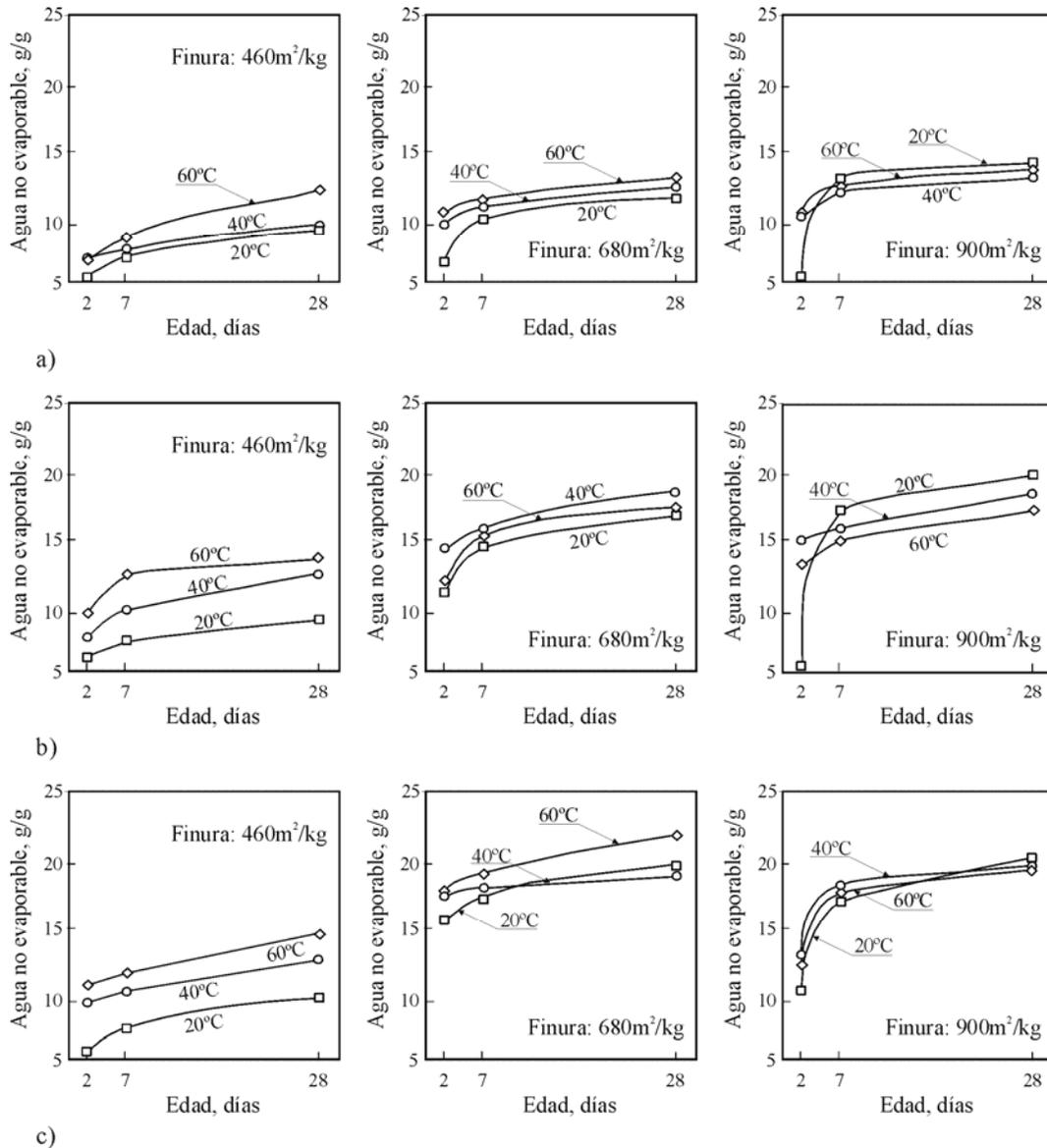


Figura 6.9: Agua no evaporable de las pastas con 80 % de escoria, a distintas temperaturas de curado. a) relación 0.30, b) relación 0.40 y c) relación 0.50.

A 28 días, las pastas con escoria con finura de 680 m²/kg presentan un comportamiento similar, mientras que en las pastas con escoria finura 900 m²/kg, los máximos contenidos de agua no evaporable se obtienen cuando la temperatura de curado es de 20 °C.

5.- Energía de Activación Aparente

Las Tablas 6.5 y 6.6, muestran los valores de energía de activación aparente de las pastas *CPN*, *CPN+40E* y *CPN+80E*, respectivamente. La Figura 6.10 muestra la variación de la energía de activación aparente en función de la relación a/mc , y del contenido y finura de la escoria granulada de alto horno de las pastas estudiadas.

Tabla 6.5: Energía de activación aparente de las pastas *CPN* estudiadas, en kJ/mol.

Tipo de cemento	0.30	0.40	0.50
<i>CPN</i>	29.49	30.10	31.07

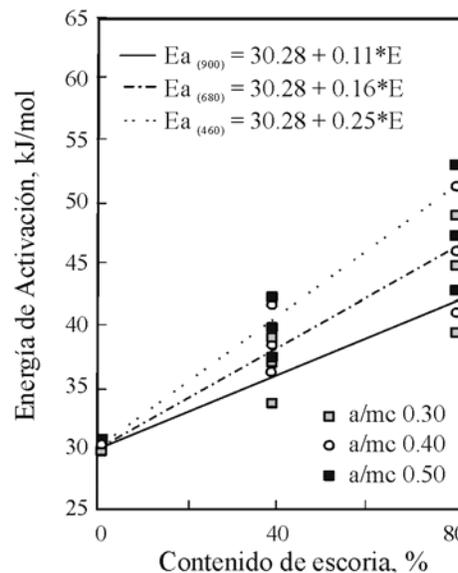
Tabla 6.6: Energía de activación aparente de las pastas *CPN+40E* y *CPN+80E*, en kJ/mol.

Tipo de cemento	Finura Blaine 460 m ² /kg				Finura Blaine 680 m ² /kg				Finura Blaine 900 m ² /kg			
	0.30	0.40	0.50	Var.*	0.30	0.40	0.50	Var.*	0.30	0.40	0.50	Var.*
<i>CPN+40</i>	38.61	40.15	41.60	40.1±3.7%	35.73	36.82	37.92	36.8±2.9%	33.95	35.00	36.05	35.0±3.0%
<i>CPN+80</i>	47.49	50.21	52.71	50.1±5.2%	41.37	42.58	44.71	42.9±4.2%	37.24	39.20	41.16	39.2±5.0%

(*) Variación con respecto al valor medio.

En la misma se observa, que la relación a/mc produce un efecto mínimo sobre la energía de activación aparente de los cementos mezclas estudiados coincidiendo con los resultados de Barnett *et al.* [11], y que la misma aumenta linealmente con el incremento del porcentaje de reemplazo debido a la mayor energía de activación de la escoria [12]. Las ecuaciones de regresión obtenidas para cada una de las finuras estudiadas muestran una menor pendiente de la energía de activación aparente a medida que la finura de la adición aumenta. Extrapolando la curva de regresión, se obtiene que la energía de activación aparente de la escoria es de 55, 46 y 41 kJ/mol, para la finura de 460, 680 y 900 m²/kg, respectivamente.

En consecuencia, puede indicarse que la activación mecánica genera una disminución de los valores de energía de activación aparente obtenidos, dado que para la misma temperatura produce un aumento en la velocidad de reacción de la escoria granulada de alto horno.

**Figura 6.10:** Energía de activación aparente de los cementos estudiados, kJ/mol.

Esto es así porque la molienda adicional de la escoria no sólo reduce el tamaño de las partículas, sino que también aumenta la energía interna y superficial, creando superficies más reactivas generando cambios significativos en las propiedades de la adición, como ha expresado Boldyrev *et al.* [13].

En todos los casos, la energía de activación aparente es mayor que la correspondiente al cemento portland y por esa razón el aumento de la temperatura interactúa también con la finura.

6.- Valoración de los medios de activación seleccionados en pastas con contenidos variables de agua y adición.

La escoria generalmente se emplea con una finura Blaine de 350 a 500 m²/kg. Consecuentemente, su reacción es relativamente lenta y la ganancia de resistencia asociada al proceso de hidratación es diferida en el tiempo. Estas escoria presentan una muy baja contribución a la resistencia hasta los 3 días; alguna contribución entre los 3 y 14 días y, una contribución considerablemente mayor a edades posteriores [5]. Por tal motivo, uno de los argumentos que limita el uso de los cementos con elevado contenido de escoria es su baja resistencia inicial. Sin embargo, tal lo comentado previamente, este hecho puede minimizarse a partir de la aceleración de la reacción de la escoria producida por el aumento en la temperatura de curado y/o la finura de las partículas, teniendo en cuenta que la relación a/mc definirá el espacio disponible para alojar los productos de hidratación.

Para evaluar en forma conjunta las cuatro variables, se empleó un método gráfico que consiste en la superposición de las curva de isorrespuestas según los criterios seleccionados junto con sus restricciones. Este procedimiento delimita una región donde se satisfacen todos los criterios y restricciones impuestas y representa el conjunto de puntos experimentales que son solución del problema [14]. Esta metodología es recomendada cuando la cantidad de criterios es menor de tres [15-16].

En este caso particular, con esta metodología se plantea hallar los valores óptimos de las variables involucradas que permiten obtener, a 2, 7 y 28 días, un 95 % del desarrollo de resistencia a compresión de la pasta patrón (*CPN* a 20 °C para cada una de las relaciones a/mc). Este requerimiento cuantitativo adoptado permite visualizar claramente la estimulación de las características hidráulicas de la escoria a primeras edades generada por las variables involucradas.

Las Figuras 6.11 y 6.12 muestran las regiones del dominio cuya resistencia a compresión registran valores mayores al 95 % de la obtenida por la pasta *CPN* para cada relación a/mc . Se puede observar que, para alcanzar la condición impuesta a 2, 7 y 28 días, según la relación a/mc y el contenido de adición, queda definido un rango de dominio variable.

A 2 días (Figura 6.11) las pastas *CPN+40E* con relación a/mc de 0.30, pueden alcanzar esta condición con valores ($X_1=20$ °C y $X_2=900$ m²/kg), ($X_1=40$ °C y $X_2=680$ m²/kg) ó ($X_1=50$ °C y $X_2=460$ m²/kg); mientras que cuando se incrementa la relación a/mc a 0.50, hay mayor cantidad de combinaciones posibles de valores del dominio para obtener la solución, por ejemplo para valores ($X_1=20$ °C y $X_2=680$ m²/kg) ó ($X_1=60$ °C y $X_2=460$ m²/kg).

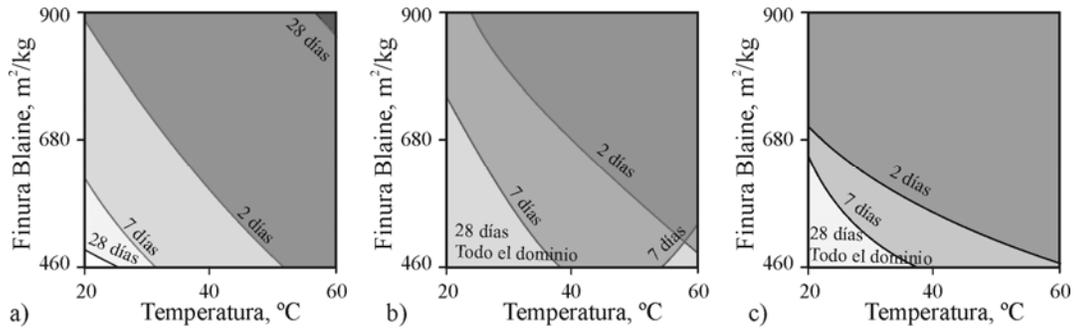


Figura 6.11: Dominio de las pastas $CPN+40E$ a distintas edades, para alcanzar un valor mayor o igual al registrado por la pasta CPN relaciones a) 0.30, b) 0.40 y c) 0.50.

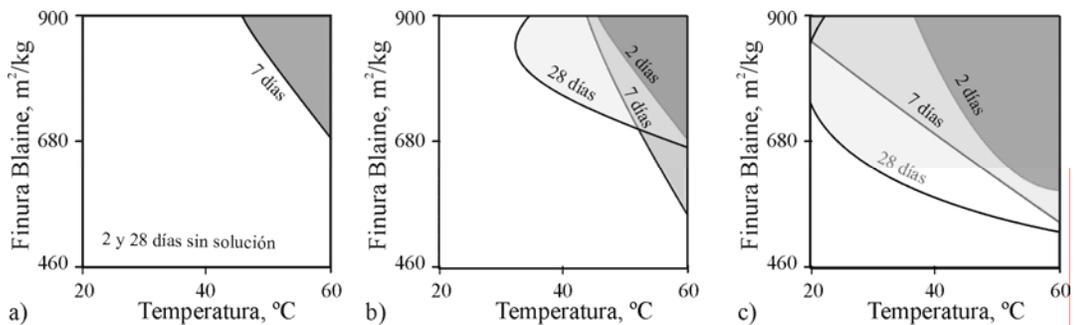


Figura 6.12: Dominio de las pastas $CPN+80E$ a distintas edades, para alcanzar un valor mayor o igual al registrado por la pasta CPN relaciones a) 0.30, b) 0.40 y c) 0.50.

Para la pasta $CPN+80E$, no hay solución con una relación a/mc de 0,30 ya que ningún punto del dominio logra satisfacer esta condición. Para a/mc de 0.40 y 0.50, la solución a 2 días sólo se alcanza para elevadas finuras y altas temperaturas de curado.

En las Figuras 6.11 y 6.12 se puede apreciar que el dominio para cumplir las condiciones impuestas depende de la relación a/mc y el contenido de escoria adicionado. Este comportamiento puede atribuirse a que la cantidad de escoria que podrá hidratarse depende del porcentaje de reemplazo y de la relación a/mc .

En primer lugar, la temperatura de curado modifica la velocidad de hidratación del cemento y de la escoria, que influye directamente sobre la resistencia del cemento mezcla. En el Capítulo 5 y en trabajos previos [1,18], se ha demostrado que la incorporación de escoria al cemento produce un aumento en el contenido de agua no evaporable en las primeras edades, debido al efecto filler; y en las edades más avanzadas como consecuencia de la hidratación de la adición. Sin embargo, para elevados contenidos de escoria en el cemento, el efecto físico no puede compensar el efecto de dilución producido por una menor cantidad de material inicialmente reactivo, generándose una disminución en el contenido de agua no evaporable a medida que se incrementa el contenido de escoria [19].

De esta manera, para compensar esta disminución se recurre a la activación térmica. Cuando se incrementa la temperatura de curado de 20 °C a 60 °C, en las pastas con escoria de finura 460 m²/kg se registra un importante aumento en el contenido de agua no evaporable. A 2 días, el agua no evaporable de la pasta *CPN+40E* con diferentes relaciones *a/mc* crece entre 35 y 58 %, (Figura 6.8) mientras que dicho incremento para la pasta *CPN+80E* esta entre el 46 y 84 % (Figura 6.9). Este aumento de la hidratación puede ser atribuido al aumento de la solubilidad de los hidróxidos alcalinos [5] y a la mayor velocidad de reacción de las fases componentes del cemento que genera una mayor disponibilidad de hidróxidos en el medio que acelera la hidratación inicial de la escoria [12-20].

No obstante, el incremento de la resistencia no sólo debe atribuirse a la mayor cantidad de escoria que ha reaccionado, pues algunos autores [21-22] también lo atribuyen a la microestructura más densa de los productos de hidratación. Resultan así que a 2 días, estas pastas, cuando son activadas térmicamente, pueden alcanzar o superar la resistencia registrada por las pastas con escoria de finura de hasta 900 m²/kg a 20 °C [23].

Por otra parte, el aumento de la finura de la escoria produce un incremento en la velocidad de reacción de la escoria y de los compuestos del cemento portland. A 20 °C, los cementos mezcla muestran que el contenido de agua no evaporable se incrementa con el aumento de la finura, como así también las resistencias a compresión (Figura 6.2 y 6.5). Ambas propiedades se incrementan en menor medida con el aumento del reemplazo de la adición. La pérdida de resistencia inicial comúnmente ocasionada por la incorporación de escoria con finuras convencionales (350 a 500 m²/kg) puede ser subsanada a partir de la activación física de la adición [24].

En consecuencia, la velocidad de reacción a primeras edades puede ser incrementada por la disminución del tamaño de las partículas de la adición, como así también por el aumento de la temperatura de curado, o la interacción de ambos métodos de activación.

A 7 días, en la Figuras 6.11 y 6.12 se observa una ampliación, con respecto a 2 días, del dominio que alcanzan el 95 % de la resistencia a compresión de la pasta *CPN*. Para la pasta *CPN+40E*, este objetivo se logra con un incremento moderado de la temperatura de curado o de la finura de la escoria. En las pasta *CPN+80E*, la ampliación del dominio es más pronunciada cuando se incrementa la relación *a/mc*. El objetivo puede alcanzarse con valores $X_1=45$ °C y $X_2=680$ m²/kg para una relación *a/mc* 0.30; mientras que estos valores límites para la relación *a/mc* 0.50 son $X_1=20$ °C y $X_2=570$ m²/kg.

En general, a 7 días a medida que se disminuye el tamaño de las partículas de la escoria, la temperatura de curado para alcanzar la resistencia objetivo disminuye. Esta tendencia coincide con los máximos valores del contenido de agua no evaporable de las pastas con escoria estudiadas (Figura 6.8 y 6.9). Por ejemplo, para las pastas con escoria finura 680 m²/kg y distintas relaciones *a/mc* los máximos valores de contenidos de agua no evaporable se registran para una temperatura de curado mayor a 40 °C, mientras que las pastas con escoria de finura 900 m²/kg y distintas relaciones *a/mc* estos valores se obtienen para una temperatura de curado menor a 40 °C.

A 7 días, el efecto benéfico sobre la hidratación y la resistencia que se produce por el aumento de la temperatura de curado es contrarrestado por el incremento de la velocidad de reacción de la escoria dado por su mayor finura [25]. Este comportamiento puede atribuirse a la rápida precipitación de los productos de hidratación sobre la superficie de los granos de escoria puede inhibir su futura hidratación.

Cuando el aumento de la temperatura causa una alta velocidad de hidratación inicial, se produce una distribución no uniforme de los productos de hidratación dentro de la pasta, debido a que no hay suficiente tiempo para la difusión de las especies hidratadas en los granos, ni para que ocurra una precipitación uniforme en el espacio intersticial. En consecuencia, se desarrolla una alta concentración de los productos de hidratación en la vecindad de las partículas hidratadas, lo cual retarda la posterior hidratación y afecta adversamente el progreso de la hidratación y el desarrollo de la resistencia a edades tardías. Por este motivo, algunos autores [10, 25] consideran que cuando se realiza una activación física de la escoria, no es conveniente activarla térmicamente para aumentar la resistencia inicial.

A 28 días, se observa que todo el dominio estudiado de las pastas *CPN+40E a/mc* 0.40 y 0.50, presenta una resistencia a compresión mayor que 0.95 de la resistencia alcanzada por el cemento *CPN*; mientras que las pastas *CPN+80E* presentan un comportamiento similar a los 7 días excepto la pasta relación *a/mc* 0.30 que ningún punto del dominio logra satisfacer esta condición.

7.- Conclusiones

El análisis de la acción conjunta de los medios de activación seleccionados sobre la hidratación a edades tempranas de pastas de cemento con medio y alto contenido de escoria granulada de alto horno (40-80 %) permite concluir que:

Para finuras convencionales de la escoria, el incremento de la temperatura de curado permite subsanar la baja resistencia inicial de los cementos con escoria. A 2 días, resistencias similares a las registradas por las pastas elaboradas con finuras mayores a 680 m²/kg pueden alcanzarse por medio de la activación térmica de escorias con finuras en el orden de 460 m²/kg.

Para finuras mayores a 680 m²/kg, luego de los 7 días la evolución favorable de las propiedades obtenidas cuando la escoria es activada físicamente, es contrarrestada por la activación térmica.

Por último, a partir de las curvas de isorrespuestas del diseño de experimentos adoptado, se puede definir para las diferentes edades un conjunto de combinaciones de las variables en estudio para alcanzar un determinado nivel de resistencia. Pues el modelado de las mismas permite predecir la respuesta de otros puntos experimentales, que si bien pertenecen al dominio estudiado, no forman parte de las pastas que necesariamente deben realizarse para obtener la modelación.

8.- Referencias

- 1.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag*”. Cement and Concrete Composites, 25, (1), 57-63, 2003.
- 2.- V.L. Bonavetti, G. Menéndez, H.A. Donza, V.F. Rahhal, E.F. Irassar. “*Cementos compuestos conteniendo puzolana natural y escoria granulada de alto horno*”. Materiales de Construcción, 56, (283), 25-36, 2006.
- 3.- M.F. Carrasco, G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Strength Optimization of Tailor Made Cement with Limestone Filler and Blast Furnace Slag*”. Cement and Concrete Research, 35, (7), 1324-1331, 2005.
- 4.- V.L. Bonavetti. “*Cementos con Filler Calcáreo. Mecanismo de Interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes*”. Tesis de Magíster en Tecnología y Construcciones de Hormigón, 270p, 1998.
- 5.- ACI 233. “*Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete*”, ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- 6.- G.C. Isaia, A.L.G. Gastaldini, R. Moraes. “*Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete*”, Cement and Concrete Composites, 25, (1), 69-76, 2003.
- 7.- V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal. “*Interacción de Adiciones Minerales en Pastas de Cemento*”. Revista de la Construcción, 5, (2), 33-41, 2006.
- 8.- S. Chidiac., D. Panesar. “*Evolution of mechanical properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag and effects on the scaling resistance test at 28 days*”. Cement and Concrete Composites, 30, (2), 63-71, 2008.
- 9.- J. S. Lumley, R.S. Gollop, G.K. Moir, H.F.W. Taylor. “*Degree of reaction of the slag in some blends with Portland cements*”. Cement and Concrete Research, 26, (1), 139-151, 1996.
- 10.- N. Swamy, N. Perazzo Barbosa. “*Desenvolvimento de concretos duráveis e resistentes através do uso de cinzas volantes e escória de alto forno moída*”. Publicação técnica. LABEME. Centro de Tecnologia da UFPB. João Pessoa, 1998.
- 11.- J.S. Barnett, M.N. Soutsos, S.G. Millard, J.H. Bungey. “*Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies*”. Cement and Concrete Research, 36, (3), 434-440, 2006.
- 12.- T. Ramlochan., M.D.A. Thomas, R.D. Hooton. “*The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature. Part II: Microstructural and microchemical investigations*”. Cement and Concrete Research, 34, (8), 1341-1356, 2004.
- 13.- V.V. Boldyrev, S.V. Pavlov, E.L. Goldberg. “*Interrelation between fine grinding and mechanical activation*”. International Journal of Mineral Processing, 44-45, 181-185, 1996.
- 14.- G. Menéndez. “*Aplicación del diseño de experimentos en la formulación de cementos compuestos*”. Tesis de Magíster, UNCPBA, 115p, 2006.
- 15.- M. Simon, K. Synder, G. Frohnsdorff. “*Advances in concrete mixture optimization*”. Proc. Concrete durability and repair technology conference, University of Dundee. Scotland, 21-32, 1999.
- 16.- S. Cahya. “*Sampling properties of optimal operating conditions of single and multiple response surface systems*”, Thesis in Industrial Engineering, The Pennsylvania State University, 198p, 2002.
- 17.- J. S. Lumley, R. S. Gollop, G. K. Moir, H.F.W. Taylor. “*Degree of reaction of the slag in some blends with Portland cements*”. Cement and Concrete Research, 26, (1), 139-151, 1996.
- 18.- C.C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Efecto de la temperatura de curado sobre la resistencia de pastas de cemento con escoria granulada de alto horno*”. Revista de la Construcción, Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica de Chile 6, (2), 4-15, 2007.
- 19.- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Concretes with ternary cements. Part I: Early stage and mechanical strength*”. Materiales de Construcción, 56, (284), 55-67, 2006.
- 20.- J.I. Escalante, J.H. Sharp. “*The chemical composition and microstructure of products in blended cements*”. Cement and Concrete Research, 26, (8), 967-976, 2004.

- 21.- P.K. Metha. "*Pozzolanic and cementitious by-products in concrete-another look*", ACI SP 114, 1, 1-43, 1989.
- 22.- Y. Cao, R.J. Detwiler. "*Backscattered Electron Imaging of cement pastes cured at elevated temperatures*". Cement and Concrete Research, 25, (3), 627-638, 1995.
- 23.- C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "*Efecto de la finura de la escoria sobre la resistencia de pastas de cementos mezcla a distintas temperatura.*". 17ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina del Hormigón. Córdoba, Argentina. Tópico IV: Cementos, Hidratación y Adiciones, 355-362, 2008.
- 24.- C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "*Influencia de la finura de la escoria y la temperatura de curado sobre la resistencia de pastas de cementos mezcla*". Revista de la Construcción Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica (Chile), 8, (2), 120-128, 2009.
- 25.- T. Miura, I. Iwaki. "*Strength development of concrete incorporating high levels of ground granulated blast-furnace slag at low temperatures*". ACI Materials Journal, 97, (1), 66-70, 2000.

Consideraciones Finales

De acuerdo a los resultados obtenidos sobre la incidencia de la *activación física y térmica*, en el proceso de hidratación de pastas de cemento elaboradas con *contenido variable de escoria* y distintas relaciones a/mc , se puede concluir que:

El empleo de escoria granulada de alto horno en la formulación de cementos compuestos produce tres efectos sobre el proceso de hidratación: dilución, filler y reacción cementante. Para una escoria determinada, la importancia relativa de estos efectos depende de la *edad* considerada, de la *finura* de la adición, de las proporciones de la mezcla (*contenido de escoria*, *relación a/mc*) y de la *temperatura* de curado, entre otros. Estas variables modifican la velocidad de reacción y en consecuencia el desarrollo de las propiedades resistentes.

Influencia de la relación a/mc : Los cementos con bajos contenidos de escoria (< 20 %), presentan un comportamiento mecánico similar al cemento sin adición a primeras edades. Los cementos con medio o alto contenido de escoria (> 40 %) presentan una menor resistencia a compresión, debido a que el efecto de dilución ocasiona un aumento de la relación a/mc efectiva; y este efecto no puede ser completamente compensado por el efecto filler producido por la adición.

A edades avanzadas, el contenido máximo de escoria a incorporar para alcanzar un determinado nivel resistente es función de la relación a/mc , pues a medida que este parámetro disminuye, la cantidad de escoria que reacciona es menor debido a la limitación del espacio disponible para la disolución y precipitación de los productos de hidratación.

Los resultados de la estimación de los volúmenes de las distintas fases de las pastas hidratadas, muestran que a medida que se incrementa la relación a/mc para un determinado contenido de escoria en el sistema, el grado de hidratación aumenta. Sin embargo, este aumento no permite reducir la porosidad generada por el mayor espacio disponible lo que produce una disminución de la resistencia mecánica de las pastas.

La energía de activación aparente de las pastas de cemento con reemplazo del 20 al 80 % en peso de escoria granulada de alto horno se incrementa en forma proporcional al contenido de

escoria. Esta propiedad presenta una mínima variación cuando se modifica la relación a/mc de las pastas.

Influencia del tamaño de las partículas de la escoria: La ganancia de resistencia a diferentes edades otorgada por la escoria depende de la distribución del tamaño de sus partículas.

Para los cementos con hasta un 40 % de escoria, cuando la adición posee una fracción mayor al 50 % de partículas menores a 10 μm , se registra una contribución apreciable de la ganancia de resistencia antes de los 3 días, mientras que, las escorias que presentan menos del 50 % de partículas menores a 10 μm , el incremento de la resistencia otorgado por la reacción de la adición se observa después de los 7 días.

Los cementos con contenidos superiores al 40 % de escoria, a primeras edades, no alcanzan un comportamiento mecánico similar a la pasta *CPN* para cualquier distribución del tamaño de partículas de la escoria, debido a que el efecto dilución no logra ser compensado por el efecto filler que produce la adición y el grado de hidratación de la escoria.

A edades avanzadas, todos los cementos con contenidos medios de escoria (< 40 %) alcanzan propiedades resistentes similares a la pasta *CPN* para cualquier finura de la adición. No obstante, para contenidos altos (> 40 %), esta condición sólo se cumple en los cementos con escorias cuando la finura de la adición supera los 680 m^2/kg .

Para cualquier contenido de escoria, a medida que aumenta la finura de la adición, disminuye la energía de activación aparente no sólo debido al incremento de la superficie expuesta, sino también a que la molienda adicional incrementa la energía interna y superficial de la adición. Consecuentemente, el tiempo necesario para alcanzar el 50 % de la reacción en cementos con escoria, decrece considerablemente.

Influencia de la temperatura de curado: A primeras edades, para alcanzar una resistencia similar a la pasta *CPN*, es necesario incrementar la temperatura de curado hasta 60 °C a medida que aumenta el contenido de escoria, hasta un contenido máximo de escoria del 40 %.

A edades avanzadas, los cementos con contenidos menores al 40 % de escoria, registran una resistencia similar a la pasta *CPN* con una temperatura de curado menor a 40 °C. Para contenidos mayores al 40 % de adición, no existe una evidencia del beneficio de la *activación térmica*, debido a que para cualquier temperatura de curado se registra una resistencia similar.

Sinergia de la activación física y térmica de cementos con contenidos variables de escoria: A 2 días, la velocidad de las reacciones de hidratación y la resistencia de las pastas de cementos con hasta 40 % de escoria, y distintas relaciones a/mc puede ser incrementada por la disminución del tamaño de las partículas de la adición, como así también por el aumento de la temperatura de curado, o la interacción de ambos métodos de activación.

Sin embargo, para alcanzar una resistencia similar a la pasta *CPN*, los cementos con 80 % de escoria deben tener una relación *a/mc* mayor a 0.40 y ser elaboradas con escorias de muy elevada finura y curados a altas temperaturas.

A partir de los 7 días, los cementos con 40 y 80 % de escoria muestran que a medida que se incrementa la temperatura de curado, disminuye el tamaño de las partículas de la adición para alcanzar características mecánicas similares a la pasta *CPN*. Razón por la cual cuando se realiza una *activación térmica* de la escoria, no es necesario *activar físicamente* la adición para aumentar la resistencia.

En resumen, de esta investigación se destacan los siguientes aportes con respecto a la utilización de cementos con contenido variable de escoria granulada de alto horno:

Debido a que la escoria requiere un mayor espacio para alojar los productos de hidratación, hay que tener en cuenta que, a medida que aumenta el contenido de adición en el cemento, el recurso de disminuir la relación *a/mc* para aumentar la resistencia, no es tan eficaz como en el cemento portland sin adición.

Con el aumento del contenido de escoria en el cemento, la temperatura de curado debe incrementarse para acelerar la hidratación de la adición y generar un incremento en la resistencia inicial, sin embargo el impacto sobre la resistencia a edades avanzadas de la activación térmica no es significativo.

El efecto sinérgico producido por la activación física y térmica de la escoria, permite determinar que, para alcanzar una resistencia inicial moderada o alta, si se incrementa la temperatura de curado se pueden emplear escorias con finuras convencionales; mientras que la utilización de escorias con elevada finura no requiere un incremento de la temperatura de curado para alcanzar esta condición.

Para aumentar la resistencia a primeras edades de los *cementos con escoria* (11-35 %) y finura convencional ($< 500 \text{ m}^2/\text{kg}$) la temperatura de curado debe ser entre 30 y 40 °C; mientras que para los *cementos de escoria* (35-75 %) esta temperatura debe ser superior a 40 °C. De esta manera, ambos tipos de cementos resultan muy aptos para ser utilizados en climas cálidos y particularmente los cementos de escoria bajo condiciones de curado térmico controlado; mientras que no es recomendable su uso en clima frío cuando se requiera obtener una resistencia inicial moderada o alta.

Capítulo 8

Referencias

- ACI 233. “*Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete*”. ACI Manual of Concrete Practice. Part I. Materials and General Properties of Concrete, 1998.
- ACI 225R-85. “*Guide to the Selection and use of Hydraulic Cements*”. ACI Manual of Concrete Practice. Part I. Materials and General Properties of Concrete. P. 225 R-7. 1991.
- S.J.Barnett, M.N.Soutsos, S.G.Millard, J.H.Bungey. “*Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies*”. Cement and Concrete Research, 36, (3), 434-440, 2006.
- A.F.Battagin. “*Influence of degree of hydration of slag on slag cements*”. Proc.9th International Congress on the Chemistry of Cement, Nueva Delhi, India, I, 166-172, 1992.
- Battelle. “*Toward a sustainable cement industry*”. Climate Change. World Business Council for Sustainable Development. Substudy 8, March 2002.
- J.J.Biernacki, J.M.Richardson. “*Kinetics of Slag Hydration in the Presence of Calcium Hydroxide*”. Journal of the American Society, 85, (9), 2261-2267, 2002.
- H.Binici, O.Aksogan, I.Cagatay, M.Tokyay, E.Emsen. “*The effect of particle size distribution on the properties of blended cements incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP)*”. Powder Technology 177, (3), 140-147, 2007.
- V.V. Boldyrev, S.V. Pavlov, E.L. Goldberg. “*Interrelation between fine grinding and mechanical activation*”. International Journal of Mineral Processing, 44-45, 181-185, 1996.
- V.L.Bonavetti. “*Cementos con Filler Calcáreo. “ Mecanismo de Interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes*”. Tesis de Magíster en Tecnología y Construcciones de Hormigón, UNCPBA, 270p, 1998.
- V.L.Bonavetti. “*Hormigón con elevado contenido de adiciones (Green Concrete)*”. Hormigones Especiales, Editado por la Asociación Argentina de Tecnología del hormigón, 97-142, 2004.
- V.L.Bonavetti, V.F.Rahhal. “*Interacción de Adiciones Minerales en Pastas de Cemento*”. Revista de la Construcción, 5, (2), 33-41, 2006.
- V.L.Bonavetti, G.Menéndez, H.A.Donza, V.F.Rahhal, E.F.Irassar. “*Cementos compuestos conteniendo puzolana natural y escoria granulada de alto horno*”. Materiales de Construcción, 56, (283), 25-36, 2006.
- A.Bougara, C.Lynsdale, K.Ezziane. “*Activation of Algerian slag in mortars*”. Construction and Building Materials, 23, (1), 542-547, 2009.

- N.J.Carino, H.S.Lew. “*The Maturity Method: From Theory to Application*”. Journal of Cement, Concrete, and Aggregates, 6, 2, 61-73, 1984.
- N.J.Carino, R.C.Tank. “*Maturity Functions for Concretes Made with various Cements and Admixtures*”. ACI Material Journal, 89, 2, 188-196, 1992.
- M.F.Carrasco, G.Menéndez, V.L.Bonavetti, E.F.Irassar. “*Cementos a medida con material calcáreo y escoria granulada de alto horno: Optimización de la resistencia*”. Revista de la Construcción, Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica de Chile, 4, (1), 24-34, 2005.
- M.F.Carrasco, G.Menéndez, V.L.Bonavetti, E.F.Irassar. “*Strength Optimization of Tailor Made Cement with Limestone Filler and Blast Furnace Slag*”. Cement and Concrete Research, 35, (7), 1324-1331, 2005.
- Y.Cao, R.J.Detwiler. “*Backscattered Electron Imaging of cement pastes cured at elevated temperatures*”. Cement and Concrete Research, 25, (3), 627-638, 1995.
- C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Influencia de la temperatura de curado sobre el mecanismo de hidratación de pastas con medio y alto contenido de escoria*”. 16ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina del Hormigón. Mendoza, Argentina. Tópico IV: Cementos, Hidratación y Adiciones, 453-460, 2006.
- C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Efecto de la temperatura de curado sobre la resistencia de pastas de cemento con escoria granulada de alto horno*”. Revista de la Construcción Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica (Chile), 6, (2), 4-15, 2007.
- C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Efecto de la finura de la escoria sobre la resistencia de pastas de cementos mezcla a distintas temperaturas*”. 17ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina del Hormigón. Córdoba, Argentina. Tópico IV: Cementos, Hidratación y Adiciones, 355-362, 2008.
- C. Castellano, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. “*Influencia de la finura de la escoria y la temperatura de curado sobre la resistencia de pastas de cementos mezcla*”. Revista de la Construcción Escuela de Construcción Civil Pontificia Universidad Católica (Chile), 8, (2), 120-128, 2009.
- X.E.Castells. “*Reciclaje de residuos industriales*”. Ediciones Díaz de Santos S.A, 336-339, España, 2000.
- CEADS, “*Uso de combustibles alternativos y adiciones*”, <http://ceads.org.ar/>.
- CEDEX, “*Catálogo de residuos utilizables en construcción*”, <http://cedexmateriales.vsf.es/>.
- CISIDER, <http://cisider.org.ar>.
- W.Chen, H.J.H.Brouwers. “*The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag*”. Journal Material Science, 42, 428-443, 2007.
- W.Chen, H.J.H.Brouwers. “*The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement*”. Journal Material Science, 42, 444-464, 2007.
- J.C.Chern, Y.W.Chan. “*Effect of temperature and humidity conditions on the strength of furnace slag cement concrete*”. ACI SP 114, Vol 2, 1377-1397, 1989.
- S.Chidiac., D.Panesar. “*Evolution of mechanical properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag and effects on the scaling resistance test at 28 days*”. Cement and Concrete Composites, 30, (2), 63-71, 2008.
- P.Corallo, E.Becker, G.Fornasier. “*Influencia del tipo de cemento en las propiedades de hormigones curados a vapor*”. <http://www.lomanegra.com.ar/>.

- L.D'Aloia, G.Chanvillard. "Determining the apparent activation energy of concrete: Experimental and numerical simulations of the heat of hydration of cement". Cement and Concrete Research, 32, (8), 1277-1289.
- E.Demoulian, P.Gourdin, F.Hawthorn, C.Vernet. "Influence of slags chemical composition and texture on their hydraulicity". Proc. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, II, 89-94, 1980.
- G.Di Pace. "Empleo de Cemento Portland con Escoria de Alto Horno en Pavimentos Rígidos de Hormigón", 1991.
- J.I.Escalante, L.Gómez, K.K.Johal, G.Mendoza, H.Mancha, J.Méndez. "Reactivity of blast-furnace slag in portland cement blends hydrated under different conditions". Cement and Concrete Research, 31, (10), 1403-1409, 2001.
- J.I.Escalante, J.H.Sharp. "The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures". Cement and Concrete Research, 31, (5), 695-702, 2001.
- J.I.Escalante-García, V.M.Palacios-Villanueva, A.V.Gorokhovsky, G.Mendoza-Suárez, A.F.Fuentes. "Characteristics of a NaOH-Activated Blast furnace slag Blended with a Fine Silica Waste". Journal of the American Society, 85, (7), 1788-1792, 2002.
- J-I. Escalante-García, J.H.Sharp. "The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements". Cement and Concrete Composites, 26, (8), 967-976, 2004.
- A.Fernández-Jiménez, F.Puertas. "Alkali-Activated Slag Cements: Kinetic Studies". Cement and Concrete Research, 27, (3), 359-368, 1997.
- M.C.Garcia-Juenger, E.P.J.M.Monteiro, E.E.M.Gartner, "In situ imaging of ground granulated blast furnace slag hydration". Revista J.Mater Science, 41, 7074-7081, 2006.
- R.T.Geyer, A.Geyer, D.Dal Molin, A.C.F.Vitela. "Possibilidades e Fatores Limitantes da Reutilizacao de Escórias de Aciaria como Substitucao ao Cimento Portland". XXVIII Jornadas Sul-Americanas de engenharia estrutural, Vol. 5, 2179 – 2187, Sao Carlos, SP, Brasil, 1997.
- G.Giaccio, A.Giovanbattista, R.Zerbino. "Propiedades de los hormigones elaborados con alto volumen de puzolanas naturales". Revista Hormigón, 20, 5-14, 1991.
- Guo, Chengju. "Maturity of Concrete: Method for Predicting Early-Stage Strength". ACI Materials Journal, 86, (4), 341-353, 1989.
- R.D.Hotton. "Supplementary Cementing Materials for Concrete". V.M.Malhotra, Chapter 4, Canada, 1987.
- G.C.Isaia, A.L.G.Gastaldini, R.Moraes. "Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete". Cement and Concrete Composites, 25, (1), 69-76, 2003.
- F.Keil. "Slags cement". Proc. 3th International Congress on the Chemistry of Cement, London, Cement and Concrete Association, UK, 530-571, 1952.
- R.P.Khatri, V.Sirivivatnanon. "Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete". Cement and Concrete Research, 25, (1), 209-220, 1995.
- K.O.Kjellsen, R.J.Detwiler. "Later-Age Strength Prediction by a Modified Maturity Model". ACI Materials Journal, 90, (3), 220-227, 1993.
- T.Knudsen. "On particle size distribution in cement hydration". Proc.7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, II, 170-175, 1980.
- F.M. Lea. "Chemistry of Cement and Concrete". Edit. P.C.Hewlett, Fourth Edition, 1057p, 2006.

- J.S.Lumley, R.S. Gollop, G.K.Moir, H.F.W.Taylor. "*Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland Cements*". Cement and Concrete Research, 26, (1), 139-151, 1996.
- M. Malhotra. "*Properties of Fresh and Hardened Concrete Incorporating Ground, Granulated, Blast Furnace Slag. Supplementary Cementing Materials for Concrete*". V.M. Malhotra, Canadá. Chapter 5, 291-333, 1987.
- J.Malolepszy. "*Activation of synthetic melitite slag by álcalis*". Proc.8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, IV,104-107, 1986.
- F.Massazza, M.Daimon. "*Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems*". Proc.9th International Congress on the Chemistry of Cement, Nueva Delhi, India, I, 383-446, 1992.
- P.K. Mehta. "*Pozzolan and cementitious by-products in concrete-another look.*". ACI SP 114, 1, 1-43, 1989.
- P.K.Mehta, P.Monteiro. "*Concrete: Structure, Properties and Materials*". Prentice Hall, Inc, New Jersey, 279 p,USA, 1993.
- P.K. Mehta. "*Advancements in concrete technology*". Concrete International. 21, (6), 69-76, 1999.
- P.K.Mehta. "*Concrete technology for sustainable development*". Concrete International, 21, (11), 47-53, 1999.
- G.Menéndez, V.L.Bonavetti, E.F.Irassar. "*Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag*", Cement and Concrete Composites, 25, (1), 61-67, 2003.
- G.Menéndez. "*Aplicación del diseño de experimentos en la formulación de cementos compuestos*". Tesis de Magister en Tecnología y Construcciones de Hormigón, UNCPBA, 115p, 2006.
- G.Menéndez, V.L.Bonavetti, E.F.Irassar. "*Concretes with ternary cements. Part I: Early stage and mechanical strength*". Materiales de Construcción, 56, (284), 55-67, 2006.
- G.Menéndez, V.L.Bonavetti, E F.Irassar. "*Hormigones con cementos compuestos ternarios. Parte II: Mecanismos de transporte*". Materiales de Construcción, 57, (285), 31-43, 2007.
- G. Menéndez, V.L. Bonavetti, E.F. Irassar. "*Los diseños de Experimentos y la Tecnología del Hormigón*". Revista de la Construcción, 7, (1), 94-104, 2008.
- T.Miura, I.Iwaki. "*Strength development of concrete incorporating high levels of ground granulated blast-furnace slag at low temperatures*". ACI Materials Journal, 97, (1), 66-70, 2000.
- D. Montgomery, G. Runger. "*Probabilidad y Estadística Aplicadas a la Ingeniería*". Mc Graw Hill, México, 787p, 1996.
- K.C.Narang. "*Portland and Blended Cements*". Proc.9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, I, p.237, 1992.
- A.Neville. "Tecnología del Concreto". Tomo II. Editorial LIMUSA. Méjico, 1981.
- Q.Niu, N.Feng, J.Yang, X.Zheng. "*Effect of superfine slag powder on cement properties*". Cement and Concrete Research, 32, (4), 615-621, 2002.
- Norma ASTM C 989. "*Standard Specification for Ground Granulated Blast-Furnace Slag for use in Concrete and Mortars*", 2005.
- Norma ASTM C 595. "*Specifications for Blended Hydraulic Cement*", 2009.
- Norma BS 6699. "*Specification for Ground granulated blastfurnace slag for use with portland cement*", 1996.

- Norma EB 208/NBR5735. “Cemento Portland de alto horno”, 1991.
- Norma ENV 197-1. “Cementos. Definiciones y Composición”, 2000.
- Norma IRAM 1665. “Cemento portland de escoria de alto horno y cemento portland puzolánico. Método de determinación del calor de hidratación”, 1928.
- Norma IRAM 1655. “Escoria granulada de alto horno. Métodos de ensayos”, 1982.
- Norma IRAM 1636. “Cemento portland con escoria de alto horno”, 1989.
- Norma IRAM 1630. “Cemento de escoria de alto horno”, 1990.
- Norma IRAM 1667. “Escoria Granulada de Alto Horno. Características”, 1990.
- Norma IRAM 50000. “Cemento. Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción”, 2008.
- Norma NCh 148. “Cemento. Terminología, clasificación y especificaciones generales”, 1968.
- Norma NMx-C-414-ONNCCE. “Cementos hidráulicos, especiales y métodos de prueba”, 2004.
- Norma UNE-EN 197-1. “Cemento. Parte 1: composición, especificaciones y criterios de conformidad de los Cementos comunes, 2000.
- M.Öner. “A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement”. Cement and Concrete Research, 30, (3), 473-480, 2000.
- D.Padovani, B.Corcoran, J.M.Soriano Gil. “Los aditivos de molienda en los cementos con escoria”. Revista Cemento Hormigón, Vol 76, 2005.
- S.C.Pal, A.Mukherjee, S.R.Pathak. “Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete”. Cement and Concrete Research, 33, (9), 1481-1486, 2003.
- J.Péra, J.Ambroise, M.Chabannet. “Properties of blast-furnace slags containing high amounts of manganese”. Cement and Concrete Research, 29, (2), 171-177, 1999.
- S.Popovics. “Concrete Materials”. Noyes Publications, 184-187, 1992.
- T.C.Powers, T.L.Brownyard. “Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste”. ASTM Bulletin 22, Chicago, 1948.
- T.C.Powers. “The non evaporable water content of hardened Portland cement paste”. ASTM Bulletin 158, 68-75, 1949.
- T.Ramlochan, M.D.A.Thomas, R.D.Hooton. “The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature. Part II: Microstructural and microchemical investigations”. Cement and Concrete Research, 34, (8), 1341-1356, 2004.
- E.Rodríguez, S.Bernal, R.Mejía de Gutierrez, F.Puertas. “Hormigón alternativo basado en escorias activadas alcalinamente”. Revista Materiales de la Construcción, 58, (291), 53-67, 2008.
- D.M.Roy, G.M.Idorn. “Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete”. ACI Journal, 79, (6), 444-456, 1982.
- B.Samet, M.Chaabouni. “Characterization of the Tunisian blast-furnace slag and its application in the formulation of a cement”. Cement and Concrete Research, 34, (7), 1153-1159, 2004.
- H.E.Schwiete, F.Dolbor. “The effect of the cooling conditions and the chemical composition on the hydraulic properties of haematitic slags”. Forss-chungsbericht des Landes, 1963.
- K.L.Scrivener, W.Wieker. “Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures”. Proc. 9th International Congress on Chemistry of Cement. New Delhi, I, 449-482, 1992.

Seminario Latinoamericano sobre "Utilización de Escorias de Altos Hornos en la Construcción", Buenos Aires, Argentina, 1991.

R.Sersale. "Advances in Portland and Blended Cements". Proc. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, I, p.272, 1992.

C.Shi, R.Day. "A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cement". Cement and Concrete Research, 25, (6), 1333-1346, 1995.

C.Shi, R.Day. "Some factores affecting early hydration of alkali-slag cements". Cement and Concrete Research, 26, (3), 439-447, 1996.

C.Shi, P.Krivenko, D.Roy. "Alkali-Activated Cements and Concrete". Taylor&Francis, Abingdon Oxon, 376 p, 2006.

H.G.Smolczyk. "The effect of the chemistry of the slag on the strengths of blastfurnace cements". Zement Kalk Gips, 6, 294-296, 1980.

L.U.Spellman. "Granulated blast furnace slag as mineral admixture". Concrete Internacional, 4, 7, 66-71, 1982.

I.Soroka. "Portland Cement Paste and Concrete". Chemicall Publishing Co Inc, New York, 30-32, 1979.

R.N.Swamy, A.Bouikni. "Some Engineeringproperties of Slag Concrete as Influenced by Mix Proportioning and curing". ACI Materials Journal, 87, (3), 210-220, 1990.

R.N: Swamy. "Design for Durability and Strength Through the Use of Fly Ash and Slag in Concrete". ACI SP 171, 1-72, 1997.

R.N.Swamy. "Design for Durability and Stregth Through the Use of Fly Ash and Slag in Concrete". CANMET/ACI International, Toronto, Canadá, American Concrete Institute, 1-72, 1998.

R.N.Swamy, N.Perazzo Barbosa. "Desenvolvimento de concretos duráveis e resistentes através do uso de cinzas volantes e escória de alto forno moída". Publicação técnica. LABEME. Centro de Tecnologia da UFPB. João Pessoa, 1998.

C.W.Tang. "Hydration properties of cement pastes containing high-volume mineral admixtures". Computers and Concrete, 7, (1), 17-38, 2010.

H.F.Taylor. "La química de los cementos". Ed. Urmo. Bilbao, España, Vol II, 1967.

J.Toman, R.Cerný. "Alkali Activated Slag as Cement Replacement in High-Temperature Applications". KONTAKT Program, Project N° CZ-31.

M.Trezza, C.Castellano, E.Irassar. "Activación Química de cementos de escoria: seguimiento por calorimetría diferencial". Proc. 16ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina del Hormigón. Mendoza, Argentina, 2006.

N.Tsuyuki, K.Koizumi. "Granularity and Surface Structure of Ground Granulated Blast Furnace Slag". Journal of American of Ceramic Society, 82, (8), 2188-2192, 1999.

H.Wan, Z.Shui, Z.Lin. "Análisis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties". Cement and Concrete Research, 34, (1), 133-137, 2004.

S.D.Wang, K.L.Scrivener, P.L.Pratt. "Factors affecting the strength of alkali-activated slag". Cement and Concrete Research, 24, (6), 1033-1043, 1994.

S.D.Wang, K.L.Scrivener. "Hydration products of alkali activated slag-cement". Cement and Concrete Research, 25, (3), 561-571, 1996.

P.Z.Wang, R.Trettin, V.Rudert. "Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems". Advances in Cement Research, 17, (4), 161-166, 2005.

X.Wu, W.Jiang, M Daimon. “*Early Activation and Properties of Slag*”. Cement and Concrete Research, 28, (6), 961-974, 1990.

Z.Wu, T.R.Naik. “*Properties of concrete produced from multicomponent blended cements*”. Cement and Concrete Research, 32, (12), 1937-1942, 2002.

C.Zhang, A.Wan, M.Tang , X.Liu. “*The Filling Role of Pozzolanic Material*”. Cement and Concrete Research, 26, (6), 943-947, 1996.

Y.Zhang, X.Zhang. “*Grey correlation analysis between strength of slag cement and particle fractions of slag powder*”. Cement and Concrete Composites, 29, (6), 498-504, 2007.

H.Zhou, X.Wu, Z.Xu, M.Tang. “*Kinetic Study on Hydration of Alkali-Activated Slag*”. Cement and Concrete Research, 23, (12), 1253-1258, 1993.

V.Zivica. “*Effectiveness of new silica fume alkali activator*”. Cement and Concrete Composites, 28, (1), 21-25, 2006.