

Propiedades de la escoria de SiMn como material puzolánico en la fabricación de cementos portland

Properties of SiMn slag as a pozzolanic material in portland cement manufacture

M. FRÍAS^(*), M. I. SÁNCHEZ DE ROJAS^(*), I. MENÉNDEZ^(*), M. GARCÍA DE LOMAS^(*), C. RODRÍGUEZ^(**)

^(*)Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

^(**)Ferroatlántica, División de Ferroaleaciones, Fábrica de Bó de Guarnizo (Cantabria)

Persona de Contacto/Corresponding author: mfrias@ietcc.csic.es

Fecha de recepción: 4-II-05

Fecha de aceptación: 18-IV-05

ESPAÑA

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo es evaluar el comportamiento de la escoria de SiMn como material puzolánico en la fabricación de cementos Portland comerciales. Para ello, resulta necesario investigar diferentes aspectos científicos y técnicos que conlleven a una correcta valorización de las mismas. Los resultados obtenidos en el presente trabajo han puesto de manifiesto que la escoria de SiMn presenta una naturaleza silico-cálcica, actividad puzolánica intermedia entre el humo de sílice y ceniza volante, reduce el calor de hidratación y los morteros con escoria de SiMn muestran resistencias a compresión similares a las del mortero patrón. Por lo tanto, la utilización de la escoria de SiMn como adición activa al cemento es viable, cumpliendo con las exigencias recogidas en la norma vigente.

SUMMARY

The primary purpose of this study was to evaluate the behaviour of SiMn slag as a pozzolanic material in commercial Pórtland cement manufacture. This necessitated exploring different scientific and technical aspects to ensure a correct valuation. The results obtained revealed that silica and calcium are the main components of SiMn slag, whose pozzolanic activity occupies an intermediate position between silica fume and fly ash; it reduces heat of hydration and mortars made with cement containing SiMn slag exhibit compressive strength values similar to the figures for standard mortar. Consequently, the use of SiMn slag as an active addition to cement is feasible, inasmuch as the resulting product meets the requirements laid down in the present legislation.

PALABRAS CLAVE: reciclado, escoria SiMn, adición activa, cementos con adiciones, propiedades.

KEYWORDS: recycling, SiMn slag, active addition blended cement, properties.

1. INTRODUCCIÓN

En España la fabricación de acero produce grandes cantidades de residuos industriales, que representan entre el 15-20% de la producción, las cuales son depositadas en vertederos controlados, tanto de la propia empresa como de las Administraciones Públicas. Las políticas medioambientales dictadas a nivel europeo priorizan la reutilización de residuos frente al vertido de los mismos, dentro de lo que se denomina «desarrollo sostenible». Para la correcta gestión de estos residuos es necesaria la búsqueda de aplicaciones concretas de uso que sean factibles con las características de los mismos (1,2). Así, Frías y col. (3, 4) estudiaron los posibles compuestos nocivos en escorias negras de horno de arco eléctrico poniendo de manifiesto que las escorias estudiadas no presentaban inestabilidad de volumen y, por lo tanto, podrían ser utilizadas como árido de reciclado.

1. INTRODUCTION

The steel-making industry in Spain produces large quantities of industrial waste, in amounts equal to 15% to 20% of production, that are deposited in manufacturer- or Government-owned, controlled refuse dumps. In their furtherance of "sustainable development", EU environmental policies prioritize the re-use over the accumulation of waste. The proper management of such waste entails seeking specific and feasible applications in keeping with the properties of the materials involved (1,2). Hence, Frías et al. (3, 4) studied the possible existence of harmful compounds in black electric-arc furnace slag, reporting that it was volumetrically stable and consequently suitable for recycling and use as aggregate.

La fabricación de ferroaleaciones de silico-manganoso genera un tipo de escorias (escorias de SiMn) que son acumuladas en vertederos, por lo que se hace necesaria la búsqueda de alternativas para su reciclado, una de estas vías puede serlo en la industria cementera. El volumen de escoria de SiMn que se obtiene anualmente en España ronda las 150.000 t, cifra que, aunque es muy baja en comparación con la de escoria de acería, es suficientemente importante para considerar interesante su valorización.

La escoria de SiMn se diferencia de la que tradicionalmente se ha empleado en la fabricación de cementos, recogida en las normas vigentes, por su alto contenido en manganoso. Debido a esto, en la bibliografía se pueden encontrar diferentes versiones sobre el reciclado de este tipo de subproducto industrial en el campo de la construcción. Algunos investigadores consideran una relación directa entre altos contenidos de manganoso y la pérdida de actividad hidráulica de la escoria (5, 6); mientras que otros (7) no encontraron esta relación, estableciendo que la hidraúlicidad depende más de las condiciones de la finura y naturaleza de la escoria que del contenido de manganoso. Posteriormente, Pera *et al.* (8) confirmó el buen comportamiento de los hormigones con escorias SiMn (hasta un 21% de escoria), proponiendo esta vía de reciclado para dicho tipo de escorias. Recientemente, Frias y Col (9) publicaron por primera vez en España las primeras investigaciones sobre su posible viabilidad de reciclarlas en cementos.

Teniendo en cuenta la falta de estudios experimentales en la utilización de escorias de SiMn como adición puzolánica y a la disponibilidad de pocos datos que, a su vez, son contradictorios, se hace necesario, pues, estudiar bajo esta línea de investigación. Por este motivo, el presente trabajo aborda en profundidad las características de la escoria de SiMn española y su comportamiento en las propiedades de los cementos elaborados con dicha escoria en diferentes proporciones.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para el presente estudio se han utilizado los siguientes materiales:

* Escoria de SiMn procedente de la fábrica que la empresa Ferroatlántica posee en Bóo de Guarnizo (Cantabria). La escoria fue triturada y molida hasta la obtención de un finura Blaine de 4.500 cm²/g. La determinación de la composición química y mineralógica se ha llevado a cabo mediante las técnicas ICP y DRX respectivamente. La Foto 1 muestra los diferentes aspectos de los trozos de escoria, mayoritariamente está formada por una masa vítreo verde oscura, compacta y no porosa; aunque en pequeñas cantidades pueden también detectarse la presencia de otros trozos de escorias con distintas tonalidades, morfologías, etc.

The manufacture of silico-manganese ferroalloys generates a type of slag (SiMn slag) that accumulates in refuse dumps, and for which recycling alternatives must therefore be sought; the cement industry may afford one such alternative. On the order of 150,000 t of SiMn slag are produced yearly in Spain, a figure which, whilst tiny compared to blast furnace slag, is large enough to make its usability cost-effective.

*The high manganese content in SiMn slag distinguishes it from the material traditionally used in cement manufacture and specified in the existing legislation. For this reason, the findings reported in the literature about recycling this type of industrial by-product in construction are not always consistent. Some scientists describe a direct relationship between high manganese content and the loss of hydraulic activity in slag (5,6); whilst others (7) report no such relationship, regarding hydraulicity to depend more on the fineness and nature of the slag than on the manganese content. Pera *et al.* (8) confirmed the good performance of concrete made with SiMn slag (up to 21% of slag), proposing this as an option for recycling this type of waste. Recently, Frias *et al.* (9) published the results of the first research conducted in Spain on the feasibility of recycling this material as a cement addition.*

The paucity of experimental studies on the use of SiMn slag as a pozzolanic addition and the scant and contradictory data available evinced the need for further research along these lines. The present paper takes an in-depth look at the characteristics of Spanish SiMn slag and its effect on the properties of cement manufactured with different proportions of this material.

2. MATERIALS AND METHODOLOGY

The following materials were used for this study:

** SiMn slag from the Ferroatlántica plant sited at Bóo de Guarnizo, Cantabria, Spain. The slag was crushed and ground to a Blaine fineness of 4,500 cm²/g. Chemical and mineralogical composition was determined using ICP and XRD, respectively. From the various samples depicted in Photograph 1, the slag can be seen to consist primarily of a dark green, glassy, compact, non-porous mass, although other tones and morphologies can also be observed.*

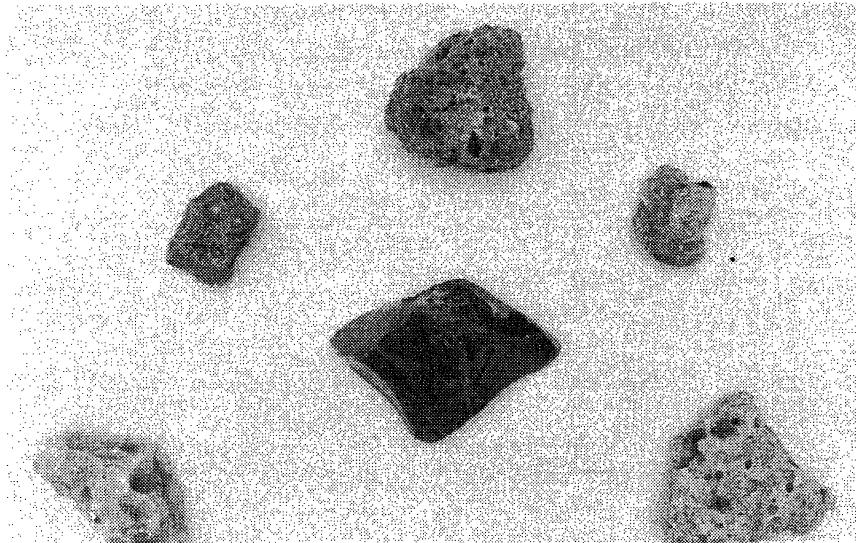


Foto 1.- Escorias SiMn.
Photo 1.- SiMn slag.

* Un cemento comercial tipo I- 42,5 R, de acuerdo con la normativa vigente (10). Se prepararon mezclas de cemento con un 5 y 15% de escoria SiMn

* Para estudiar la actividad puzolánica de la escoria SiMn se utilizó un método acelerado que consiste en poner en contacto la escoria con una disolución saturada de cal a 40 °C. La cal fijada es calculada a través de la diferencia entre la concentración de cal del patrón y la calculada en la solución problema, a los períodos de reacción establecidos (11).

* La determinación de las propiedades reológicas (agua de consistencia normal y tiempos de fraguado), se ha llevado a cabo según la norma (12)

* Por último, se ha evaluado la influencia de la incorporación de escorias de SiMn en la evolución del calor de hidratación de morteros mezcla.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición química

La Tabla 1 recoge el análisis químico de la escoria de SiMn, obtenido mediante la técnica de Plasma de Acooplamiento Inductivo (ICP). La escoria presenta altos con-

* An EN 197-1.2000-compliant, type I-42.5 commercial cement (10). Five and 15% SiMn slag blended cements were prepared.

* The SiMn slag was immersed in a lime-saturated solution at 40°C, an accelerated approach to the study of its pozzolanic activity. The amount of lime fixed was calculated as the difference between the lime concentration in the control solution and the concentration calculated for the problem solution at pre-established reaction times (11).

* The rheological properties (water added to reach normal consistency and setting times) were determined to standard (12).

* Lastly, the study entailed evaluating the effect of the inclusion of SiMn slag on the heat of hydration in the blended cement mortars.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Chemical composition

Table 1 shows the results of the chemical analysis obtained with Inductive Coupling Plasma (ICP) technique. The SiMn slag studied had high silicon (42.6%) and calcium

TABLA 1/TABLE 1
Composición química de la escoria de SiMn
Chemical composition of SiMn slag

Óxidos <i>Oxides</i>	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	S
%	42,6	12,2	1,0	25,2	4,2	0,36	2,2	9,9	0,36	0,42

tenidos en óxidos de silicio (42,6%) y calcio (25,2%), seguido de alúmina (12,2%), óxido de manganeso (9,9%) y magnesia (4,2%), el resto de los óxidos no superan el 3%. La escoria de SiMn experimenta una ganancia de peso al final del ensayo normalizado de calcinación ($PPC=-0,91\%$), motivado por la presencia de mínimos porcentajes de compuestos oxidables (sulfuros, principalmente).

3.2. Composición mineralógica

La composición mineralógica de la escoria obtenida mediante difracción de rayos X muestra que el principal componente cristalino presente en esta escoria es la akermanita (silicato magnésico-cálcico). Otros silicatos identificados son los silicatos magnésico-potásicos y silicatos cáticos (larnita). También están presentes el silicoaluminato cálcico, óxidos de manganeso, y sulfuros de manganeso y potásico (9).

3.3. Actividad puzolánica

Una vez realizado el ensayo acelerado de actividad puzolánica, la escoria de SiMn muestra una cierta capacidad de reacción con la cal de la solución. La máxima reacción se produce entre 1 y 7 días de contacto, relajándose a partir de esta edad. Entre 28 y 90 días prácticamente los valores de cal, reaccionada por la presencia de escoria de SiMn, son muy similares. Estudios comparativos con materiales puzolánicos usados normalmente en la fabricación de cementos comerciales (Figura 1), muestra que la escoria de SiMn tiene un comportamiento puzolánico entre el humo de sílice y la ceniza volante, aunque a 90 días de reacción no alcanza a la ceniza volante. A esta edad, solo un 55% de la cal disponible se ha gastado durante la reacción.

(25.2%) oxide contents, and lesser amounts of aluminium (12.2%), manganese (9.9%) and magnesium (4.2%) oxide; none of the other oxides accounted for more than 3% of the total. A weight gain was recorded for the slag at the end of the standardised calcination test ($LOI=-0.91\%$), as a result of the low percentage of oxidizable compounds (primarily sulphides).

3.2. Mineralogical composition

The mineralogical composition of the slag obtained via X-ray diffraction showed the main crystalline component of this slag to be akermanite (calcium-magnesium silicate). The other silicates identified were potassium-magnesium and calcium silicates (larnite). Traces of calcium silicoaluminate, manganese oxides and manganese and potassium sulphides were also detected (9).

3.3. Pozzolanic activity

The SiMn slag was found to be fairly reactive with the lime in the accelerated test solution used to determine pozzolanic activity. The reaction rate peaked between 1 and 7 days of immersion and tapered thereafter. The values for reacted lime due to the presence of SiMn slag were very similar, for instance, at 28 and 90 days. Compared to the pozzolanic materials normally used in cement manufacture (Figure 1), this SiMn slag exhibited intermediate pozzolanicity between silica fume and fly ash, although its reactivity was not as high as fly ash even after 90 days. At this age, only 55% of the available lime was taken up in the reaction.

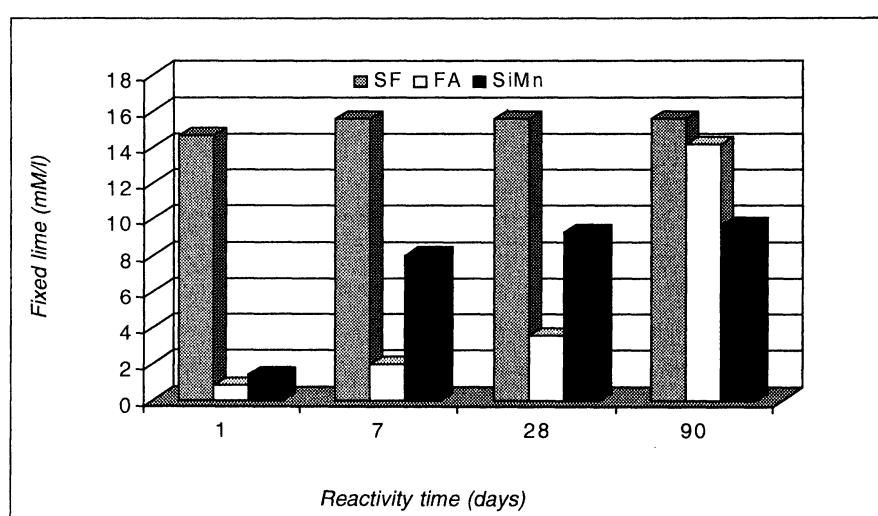


Figura 1.- Actividad puzolánica de la escoria SiMn.

Figure 1.- SiMn slag pozzolanic activity.

3.4. Exigencias químicas de los cementos incluidos en la norma

La Tabla 2 recoge los valores obtenidos para las pérdidas por calcinación (PPC), el residuo insoluble (RI), contenido en sulfatos (expresados como SO₃) y cloruros (Cl⁻), en porcentajes en masa del cemento, aunque para un cemento Tipo II sólo limita el contenido de sulfatos y cloruros.

A la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que los cementos con un 5 y 15% de escorias SiMn cumplen con las especificaciones recogidas en la norma (10).

3.5. Propiedades reológicas

Los estudios se han centrado en el contenido de agua de consistencia normal y la determinación de los tiempos de fraguado mediante la aplicación de métodos normalizados (11).

Los resultados obtenidos para el agua de consistencia normal ponen de manifiesto (Tabla 3) que los cementos con adiciones, muestran una reducción en el contenido de agua de amasado para conseguir una consistencia normal en relación al cemento patrón, tanto más cuanto mayor es el porcentaje de escoria añadida. De este modo, al tomar como 100% la demanda de agua del cemento patrón, los cementos con escorias rebajarían ésta en un 0,7% para en el caso del cemento con el 5% de escoria y un 4,6% para el cemento con un 15% de la misma.

3.4. Chemical requirements for standardized cement

Table 2 gives the values obtained for loss on calcination (LOC), insoluble residue (IR), and sulphate (expressed as SO₃) and chloride (Cl⁻) content in percentage by mass of cement, although for Type II cements the only parameters regulated are sulphate and chloride content.

In light of the results obtained, cements with 5 and 15% SiMn slag can be said to meet the requirements laid down in standard (10).

3.5 Rheological properties

The studies focused on water content at normal consistency and the determination of setting times with standardized methods (11).

According to the results obtained (Table 3), it took less water to reach normal consistency in the blended cements than in the control: and the higher the percentage of slag added, the lower the amount of water required. Taking the water demand in the control cement to be 100%, the addition of 5% slag lowered demand by 0.7%, whilst when 15% was added, a 4.6% reduction was observed.

TABLA 2/TABLE 2
Valores químicos en los cementos analizados
Chemical values for the cements analyzed

	PPC	SO ₃	R.I.	Cl ⁻
5% Esc.SiMn 5% SiMn slag	3,4	2,5	1,9	0 (*)
15% Esc.SiMn 15% SiMn slag	2,9	2,3	2,6	0 (*)

(*) No hay indicios/No trace

TABLA 3/TABLE 3
Valores de consistencia
Consistency values

	Peso muestra (g) Sample weight (g)	Cont. agua (g) Water content (g)	Penetración (mm) Penetration (mm)
Patrón/Control	500	153	34 ± 1
5%Esc.SiMn 5% SiMn slag	500	152	
15%Esc.SiMn 15% SiMn slag	500	146	

La Figura 2 recoge los tiempos de principio y final de fraguado en los cementos analizados. Los resultados reflejan que los tiempos de fraguado para los cementos con escorias son similares a los obtenidos en el cemento patrón; aunque se detecta un ligero retraso en el final de fraguado.

3.6. Evolución del calor de hidratación

Para su estudio se utiliza en método semi-adiabático (13) que consiste en la cuantificación del calor generado en la hidratación de un cemento, utilizando como calorímetro un vaso de Dewar. El ensayo se realiza en una sala perfectamente climatizada, a $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, ya que el acondicionamiento exterior juega un papel muy importante.

Los resultados de las medidas de calor de hidratación se suministran a distintos plazos hasta 5 días, y se recogen en la Tabla 4.

El empleo de puzolanas en los cementos reduce el calor desprendido durante la hidratación, aunque hay que tener en cuenta las reacciones del material puzolánico con cal,

Figure 2 gives the beginning and end setting times for the cements analyzed. The results show similar setting times for cement with and without slag, although the end time was slightly retarded in the former case.

3.6. Heat of hydration

This parameter was studied with a semi-adiabatic method (13), consisting in quantifying the heat generated during cement hydration in a Dewar flask. The test was conducted in a room at a constant and perfectly controlled temperature of $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, given the impact that exterior conditions are known to have on this process.

The results of the heat of hydration measurements at different times through the fifth day are given in Table 4.

The use of pozzolans in the cements reduced the heat released during hydration, although the pozzolanic material-lime reaction also generated heat, which would

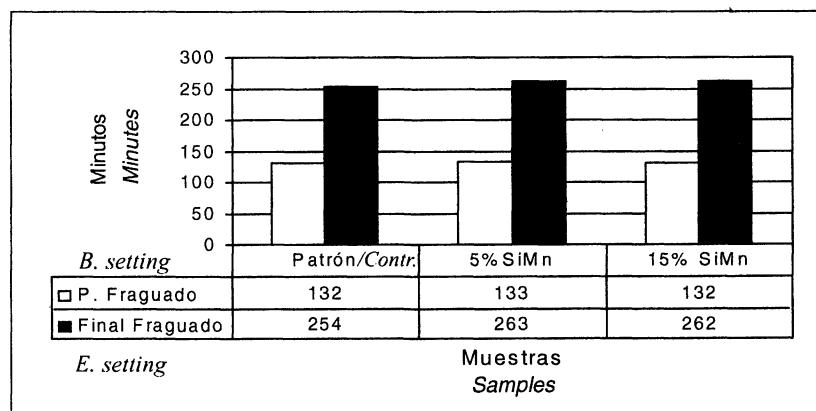


Figura 2.- Tiempo de fraguado.
Figure 2.- Setting time.

TABLA 4/TABLE 4
Calor de hidratación (en julios y calorías/gramo)
Heat of hydration (in jules and calories/g)

Cementos / Cement	Edad (días) / Age (days)	0,5	1	3	5
Patrón / Control	J/g	269,0	323,6	339,3	341,4
	Cal/g	64,3	77,3	81,1	81,6
Esc.SiMn 5% / 5% SiMn slag	J/g	246,1	305,5	324,8	327,1
	Cal/g	58,8	73,0	77,6	78,2
Esc.SiMn 15% / 15% SiMn slag	J/g	206,8	286,0	307,4	309,3
	Cal/g	49,4	68,4	73,5	73,9

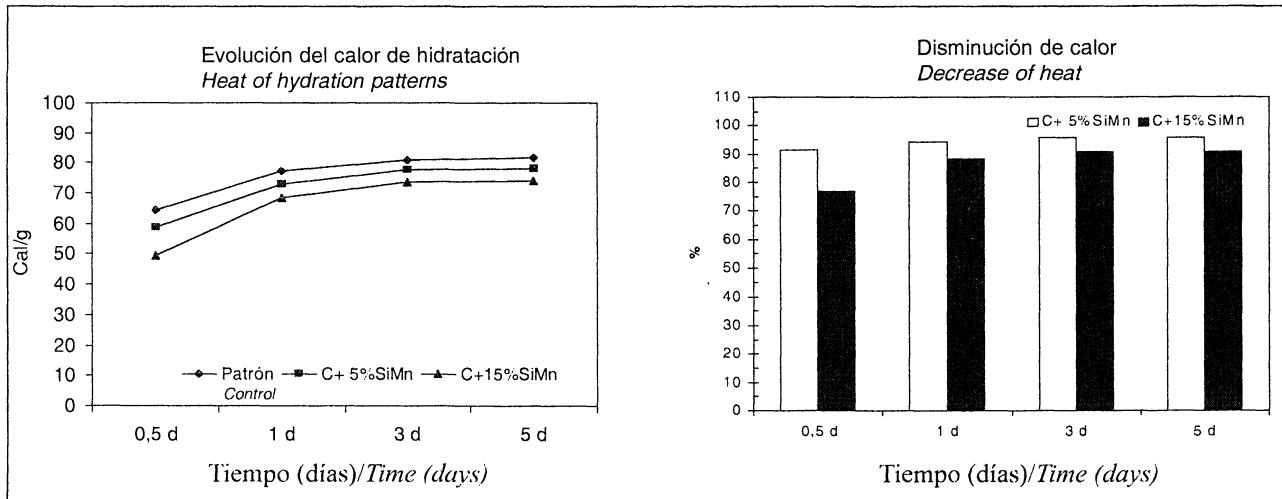


Figura 3.- Evolución del calor de hidratación.

Figure 3.- Heat of hydration patterns.

que, a su vez, desprenden calor y hacen que la disminución no sea proporcional al grado de sustitución de clínker en el cemento con adiciones.

Los cementos con 5 y 15% de escoria presentan una evolución del calor de hidratación similar a la del cemento patrón (Figura 3, izquierda); pero el calor desprendido es siempre menor a todas las edades. Su disminución está en función con el porcentaje de escoria añadida.

La disminución de calor (en porcentaje) para cada cemento queda reflejada en la Figura 3 (inferior). En ella se observa claramente que la incorporación del 5% de escoria no produce variación significativa de calor con respecto al cemento de referencia. Los valores encontrados se sitúan en torno al 95%, es decir, una disminución de calor del 5% con respecto al patrón. Este hecho significa que la disminución del calor de hidratación encontrado es proporcional al grado de sustitución del clínker por la escoria SiMn.

Con un 15% de escoria, el calor de hidratación, a las 12 primeras horas, experimenta una importante reducción (25% con respecto al patrón). Con el transcurso del tiempo, el calor producido aumenta hasta un valor máximo del 90% del cemento patrón. Este valor pone de manifiesto que después de 1 día de hidratación, el calor de hidratación aumenta un 5% con respecto al grado de sustitución de clínker.

Esto se debe a que la escoria SiMn es un material puzolánico cuya velocidad de reacción frente a la cal es lenta y, por lo tanto no provoca un incremento de calor a primeras edades. Este hecho estaría totalmente de acuerdo con los resultados de actividad puzolánica recogidos en la Figura 1, en la que se reflejaba que las escorias SiMn muestran su actividad a partir de los 7 días de hidratación.

explain why the decline was not proportional to the amount of clinker replaced in the blended cement.

Whilst the hydration pattern in cement blended with 5 and 15% slag was similar to the pattern in the control (left, Figure 3), less heat was released at all ages in the blended material. Moreover, the decline proved to be a function of the percentage of slag added.

The decrease in heat of hydration (in percentage) for each cement is shown in the lower half of Figure 3, from which it may be deduced that including 5% slag caused no significant variation compared to the control. The values are on the order of 95%, i.e., 5% less heat than released by the control cement.

With 15% slag, heat of hydration slid considerably during the first 12 hours (down 25% from the control). With time, however, the heat produced rose to 90% of the value recorded for the control. These findings reveal that after one day of hydration, in the blended cement with 15% slag, the reduction in the heat of hydration was 5% greater than in the cement with 5% addition. In other words, the decline in the heat of hydration found was proportional to the amount of clinker replaced by SiMn slag.

The explanation for such behaviour is the slow rate of reaction between SiMn slag and lime, for which reason this pozzolanic material caused no increase in heat in the early ages. This finding is completely consistent with the results on pozzolanic activity given in Figure 1, where SiMn slag was observed to show activity from the 7th day of hydration.

3.7. Resistencias mecánicas

El efecto que el porcentaje de escoria tiene sobre la evolución de la resistencia a compresión, se refleja en la Figura 4. Teniendo en cuenta los valores de resistencia a compresión para el cemento patrón a cada edad de curado, se pueden calcular las pérdidas correspondientes a la incorporación de las escorias como adición. En ella se refleja claramente que, a 7 días de curado, la pérdida de resistencias, en ambos casos, corresponde a un orden de magnitud muy similar al porcentaje de escoria añadida.

Con el aumento del tiempo de curado se detecta una importante reducción de la pérdida de resistencias, alcanzándose al final del ensayo una pérdida del 0% para el cemento con 5% de escoria y sólo un 3,2% para el caso del 15% de escoria. Este comportamiento mecánico es muy similar al observado en los morteros elaborados con cenizas volantes.

Según la normativa vigente, una de las exigencias mecánicas para los cements comerciales son resistencias normales a compresión entre 42,5 y 62,5 Mpa a 28 días de curado. Estos cements cumplen con esta exigencia mecánica.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

* La escoria de SiMn presenta una naturaleza silico-cálcica, con un contenido de óxido de manganeso en torno al 10% (expresado como MnO). Mineralógicamente, la escoria está formada por diferentes silicatos cristalinos, principalmente akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$).

3.7. Mechanical strengths

The effect of the percentage of slag on compression strength is shown in Figure 4. The loss in compression strength when slag is added to the cement can be calculated from the values recorded for the control at each curing age. As can be clearly seen from the figure, after 7 days of curing, the strength loss in both cases was of an order of magnitude very similar to the percentage of slag added.

Strength loss was observed to decline with time, however, dropping to 0% at the end of the test for 5% slag and to 3.2% for 15% slag. These results on mechanical behaviour are very similar to the findings reported for mortars made with fly ash-blended cement.

Under the existing legislation, one of the mechanical requirements for commercial cement is a standard compression strength of from 42.5 to 62.5 Mpa after 28 days. The cements studied meet this mechanical requirement.

4. CONCLUSIONS

The following conclusions may be drawn from the present research:

* SiMn slag has a silico-calcium composition, with a manganese oxide content of around 10% (expressed as MnO). Mineralogically, the slag consists of crystalline silicates, primarily akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$).

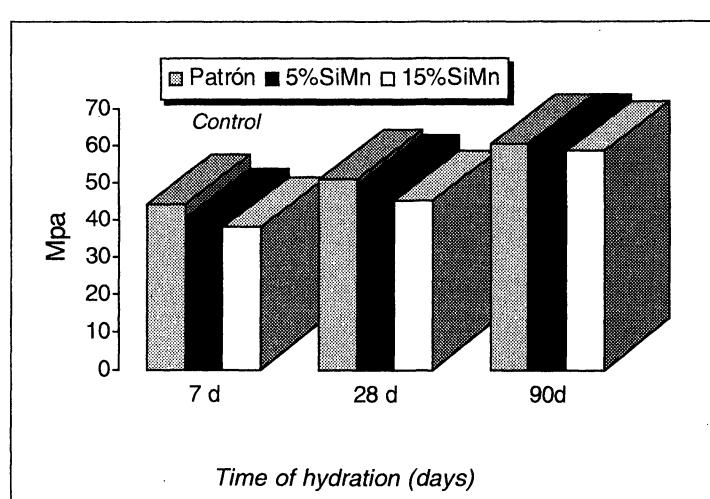


Figura 4.- Evolución de las resistencias a compresión con el tiempo de hidratación.

Figure 4.- . Compression strengths patterns with time of hydration.

* La escoria de SiMn muestra un cierta actividad puzolánica, sobre todo en el período comprendido entre 1 y 7 días de reacción, situándose su comportamiento entre el humo de sílice y la ceniza volante.

* Los cementos con escorias de SiMn (en estas proporciones) cumplen con las exigencias químicas recogidas en la norma, principalmente en el contenido de sulfatos y cloruros, por ser éstas las exigencias para un cemento Tipo II-A.

* También es importante resaltar que los cementos con escoria de SiMn requieren un menor contenido de agua de consistencia normal con el aumento del porcentaje de escoria. Por otra parte, la incorporación de este tipo de escoria no modifica los tiempos de fraguado con respecto al patrón.

* En relación con el ensayo de calor de hidratación, llevado a cabo mediante el método normalizado Langavant, se aprecia cómo los cementos con escorias disminuyen ligeramente el calor desarrollado en la matriz cementante.

Esta disminución se estabiliza en 5% para el cemento con 5% de escoria y un 10% para el cemento con 15% de escoria de SiMn.

* El comportamiento mecánico de los cementos con escorias SiMn se ha evaluado mediante las resistencias a compresión. En ambos casos, la evolución de las resistencias es muy similar. Hay una disminución de las resistencias mecánicas a corto plazo (7 días de curado) con respecto al patrón, pero posteriormente se recuperan hasta alcanzar los valores iguales o similares a los valores obtenidos para el patrón a 90 días de curado.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede deducir que la adición de escoria de SiMn en la fabricación de cementos comerciales del tipo II-A es factible, ya que debido a su naturaleza y comportamiento en la matriz cementante, cumplen con las exigencias químicas, físicas y mecánicas recogidas en la normativa vigente. Pero, teniendo en cuenta que la normativa actual de cementos comerciales, no contempla este tipo de subproducto industrial en la fabricación de los mismos, se recomienda su adición como componente minoritario hasta un 5% en peso de cemento, en cualquiera de los cementos reconocidos en la vigente norma EN 197-1:2000, hasta que la normativa europea pueda incluir este tipo de subproducto industrial y se homologue su utilización como componente principal.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) V. Galván: *Caracterización de los residuos industriales*, Quím. Ind., Vol. 47, nº 514 (2002), pp. 25-32.
- (2) R. Mejía de Gutiérrez, J. Maldonado, C. Gutiérrez: *Performance of alkaline activated slag at high temperatures*, Mater Construcc, Vol. 54, nº 276 (2004), pp. 87-92.

* *SiMn slag exhibits pozzolanic activity, especially between 1 and 7 days of reaction time, at a rate higher than silica fume and lower than fly ash.*

* *Cements with SiMn slag (at the proportions studied) comply with the chemical requirements laid down in the legislation, particularly with respect to sulphate and chloride content, which are the only requirements defined for type II-A cement.*

* *It should also be stressed that cements with SiMn slag require less water to reach a normal consistency, with demand declining as the percentage of slag added grows. Moreover, inclusion of this type of slag does not affect setting times compared to the control cement.*

* *The Langavant heat of hydration calorimetry test showed that the heat generated in the cementitious matrix is lower in blended cements.*

Such decline tapered to 5% when the amount of SiMn slag added was 5%, and 10% when 15% of the cement was replaced by the addition.

* *The mechanical behaviour of cement containing SiMn slag was evaluated by testing for compression strength. The strength pattern was similar in both cases. Mechanical strength declined in the short term (7 days of curing) compared to the control material, but steadily rose to reach values equal or very similar to the values obtained for the control at an age of 90 days.*

In light of the results obtained, the addition of SiMn slag in the manufacture of type II-A commercial cement is found to be feasible, inasmuch as the nature of the slag and its behaviour in the cementitious matrix make the resulting blended cement compliant with the chemical, physical and mechanical requirements set out in the standards in effect. However, since the existing legislation on commercial cements makes no provision for this type of industrial by-product in cement manufacture, its addition is recommended as a minority component, up to 5% by weight of cement, in any of the cements listed in European standard EN 197-1:2000 until such time as European legislation approves its use as a principal component.

- (3) M. Frías y M. I. Sánchez de Rojas: *Chemical assessment on the electric arc furnace slag as construction material: Expansive compounds*, Cem. Concr. Res., Vol. 34 (2004), pp. 1.881-1.888.
- (4) M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, A. Uría: *Study of the instability of black slags from electric arc furnace steel industry*, Mater Construcc., Vol. 52, nº 267 (2002), pp. 79-83.
- (5) K. Chopra, C. A. Taneja: *Co-ordination state of aluminium, magnesium and manganese ions in synthesis slag glasses*, in: Cement Association of Japan (Ed), Proceeding of the 5th Inter. Symp. On the Chemistry of Cement, Tokyo, v. IV (1968), pp. 228-236.
- (6) F. Keil: *Slag cements*, in: Cement and Concrete Association (Ed.), Proceeding of the 3rd Inter. Congress on the Chemistry of Cement, London, v. I (1952), pp. 549-550.
- (7) C. A. Taneja, S.P. Tehri and M. Singh: *High manganese and alumina slag for cement manufacture*, in: Editions Septima (Ed.), Proc. of the 7th Inter. Congress on the Chemistry of Cement, París, v. II(1980), pp. 48-51.
- (8) J. Pera, J. Ambroise, M. Chabannet: *Properties of blast furnace containing high amounts of manganese*, Cem. Concr. Res., Vol 29 (1999), pp. 171-177.
- (9) M. Frías, I. Menéndez, M. I. Sánchez de Rojas, J. Rivera, J. Santamaría, C. Rodríguez: *Viabilidad del uso de la escoria de SiMn como adición activa al cemento*, VIII Congreso Nacional de Materiales, Valencia, Vol. 1 (2004), pp. 103-108.
- (10) Norma europea EN 197-1.2000: *Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*.
- (11) M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, J. Cabrera: *The effect that the pozzolanic reaction of MK has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars*, Cem. Concr. Res., Vol. 30 (2000), pp. 209-216.
- (12) UNE-EN 196-3. 1996: «*Métodos de ensayos de cementos: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen*.
- (13) Norma UNE 80 118:1986 EX : *Métodos de ensayo de cementos. Ensayos Físicos. Determinación del Calor de Hidratación por calorimetría semi-adiabática (Método del calorímetro Langavant)*.
