

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

615-25 CEMENTOS DE ESCORIAS

(Comentarios a la comunicación presentada por F. Keil, Dr. Phil., al Tercer Symposium sobre cementos celebrado en Londres en Octubre de 1952)

Pablo García de Paredes, Ldo. en Ciencias Químicas

- - -

El anuncio de la intervención del Dr. Keil en el 3er. - Symposium sobre Cementos fué suficiente para que los lectores de su obra "Hochofenschlacke" esperasen con impaciencia el momento de conocer la comunicación correspondiente, así como el resultado de las discusiones a que podría dar lugar.

La realidad en nada defraudó las esperanzas de los especialistas, pues resulta muy difícil condensar en tan breve espacio y con tan acertada selección la situación actual, los problemas y las perspectivas que se ofrecen en el campo de estos aglomerantes.

Entre tanto se publican, en forma definitiva y cantidad suficiente, los trabajos presentados al Symposium hemos juzgado conveniente para los que no pueden disponer de mejor información dar a conocer los principales rasgos del interesante trabajo, si quiera esta versión se halle tarada por las limitaciones subjetivas del intermediario.

Los apartados principales de la comunicación se refieren a las definiciones de los aglomerantes; métodos técnicos de

apreciar o predecir el valor hidráulico de las escorias; relaciones entre este valor y la composición química; influencia de la alúmina; cualidades técnicas de la escoria; apreciación de la cantidad de ésta presente en los aglomerantes y el aglomerante recientemente normalizado en Alemania: El cemento sulfometalúrgico.

En primer lugar el Dr. Keil delimita el campo en que va a desarrollar su trabajo; en cuanto a las escorias quedan excluidas las procedentes de la utilización de los combustibles, así como todas las producidas en los procesos metalúrgicos distintos del beneficio del hierro.

La denominación de "Cementos con escorias" sólo la considera aplicable a los obtenidos mediante procedimientos que no impongan a las escorias más modificación que la molturación; bien entendido que éstas han sido previamente enfriadas rápidamente y que no contienen cantidades de alúmina mayores de 40-50%. En cuanto a los "excitadores" o "activadores" del poder hidráulico, sólo se consideran en el trabajo el clinker de cemento portland y los activadores alcalinos o de tipo sulfato. Razones de orden práctico son las que motivan estas limitaciones.

En cuanto a denominaciones aconseja colocar en primer lugar el material mayoritario y, ayudado por las particularidades idiomáticas, diferencia de este modo los aglomerantes ricos en portland de los pobres en él.

Como ya lo exponía en su obra, antes citada, justifica su distinción entre puzolanas y escorias, en que las primeras fijan amplias cantidades de cal, en tanto las escorias sólo se combinan con pequeñas cantidades.

La cuestión que primero se ofrece, cuando de utilizar las escorias se trata, es, sin duda, la de predecir su valor como aglomerantes o generadores de éstos; quizás por esto Keil pasa inmediatamente a revisar los métodos que actualmente se utilizan. La observación con luz ultravioleta (Langavant y Feret), la coloración con azul de metileno subsiguiente al tratamiento con hidróxido potásico (Guttman, Weise, Gille); la formación de cristales de yeso al añadir sobre el portaobjetos, que contiene unos miligramos de escorias, una gota de disolución de sulfato de aluminio (Michelsen, Tanaka Takemoto). La medida, con auxilio del microscopio, del índice de refracción; el endurecimiento alcanzado por mezclas de escorias y activadores sometidas al vapor de agua durante unas horas (Mussnug); la medida del calor de desvitrificación (Grün, Dusmenil, Leclere); o de disolución de la escoria templada y de la misma recocida (Blondiau), así como la medida de las resistencias a la compresión alcanzadas por el mortero preparado con las escorias amasadas con hidróxido sódico o potásico (Passow, Feret), son métodos estimables, pero carentes unos de generalidad, otros de base experimental suficiente.

Destaca el Dr. Keil dos medios como los más apropiados para la evaluación del futuro comportamiento de la escoria: El primero, del cual es él mismo autor, ya aparece descrito no sólo en su obra, sino en los informes que sobre la industria alemana y japonesa facilitaron los servicios de guerra aliados; el segundo se debe a Parker y Nurse y fué objeto del "Technical Paper n. 3" de la "Building Research Station".

El procedimiento del Dr. Keil consiste en comparar las resistencias alcanzadas a los 28 días de curado bajo agua,

por las probetas de mortero preparadas según la norma DIN 1164 - utilizando como aglomerante: (a) Clinker de portland 70% y escoria 30%. (b) Cemento portland. (c) Clinker de portland 70% y arena de cuarzo 30%. Todos los materiales han de ser previamente molidos, por separado, hasta lograr que sólo dejen un residuo del 15% sobre el tamiz de 60 micras (10000 mallas por cm^2) lo que equivale, aproximadamente, a una "superficie Blaine" de $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$. El cemento portland de las probetas (b) se obtiene con el mismo clinker que se utiliza en las otras probetas mezclado con el 5% de yeso (2,33% de SO_3), éste último molturado hasta que no deje residuo sobre el tamiz de 88 micras (4900 mallas por cm^2).

El cociente:

$$h = \frac{a - c}{b - c}$$

obtenido con las mezclas ya indicadas recibe el nombre de "índice hidráulico principal" y, si se le obtiene con mezclas de 30% de portland y 70% de escorias, se le designa con la notación: - Índice 30/70.

Tanto uno como el otro expresan con bastante fidelidad y generalidad la hidraulicidad potencial de la escoria siempre - que se utilice el mismo clinker y se mantenga la cantidad de yeso.

El método debido a Parker y Nurse utiliza datos químicos y físicos; en él se evalúa la resistencia que alcanzaría el cemento obtenido al mezclar la escoria (35%) con clinker de portland (65%), apreciándola a través del ensayo a compresión de las probetas a los 90 días, y se le expresa como porcentaje de la resistencia alcanzada por el portland; para ello utilizan la

expresión:

$$R = 0,38 G (M-0,72) + 75,0$$

en la cual R es la "resistencia porcentual a los 90 días", G el grado de vitrificación de la escoria y M el índice hidráulico - calculado a partir del análisis químico mediante la expresión:

$$M = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 1/3 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3}$$

El grado de vitrificación se aprecia contanto, en el microscopio, los granos substancialmente opacos, que aparecen - al observar unos miligramos de escoria molida y tamizada hasta que pase por el tamiz de 88 micras y quede retenida por el de - 52 micras; la escoria se la dispersa en bromofenol y se expresa el % de granos transparentes.

Es muy interesante el método de ensayos mecánicos con probetas de 1 x 1 x 6 cm que, según Keil, concuerda satisfacto- riamente con los resultados de los métodos normalizados DIN y - permite ensayar escorias preparadas en horno de laboratorio. Es también digna de notar la influencia tan destacada que parece - tener el yeso y la edad del aglomerante.

En la escoria "fase líquida en la cual se reúnen to - dos los óxidos no reducidos" se refleja, como era de esperar, la composición del mineral, la naturaleza del fundente y la de las cenizas del combustible. También se deja sentir la influencia - del tipo de horno y de la temperatura de colada. En general, a medida que la temperatura es mayor, aumentan las cantidades de CaO y de S, y son también mayores las cantidades de FeO y MnO - reducidas a metal.

La composición química de la escoria está condicionada a las condiciones térmicas de la marcha del horno y de la granulación o templado sufrido por las escorias; su acción se expresa por las múltiples fórmulas que con los más diversos nombres aparecen en la literatura. Tales son las "relaciones de basicidad".

$$P_1 = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} ; \quad P_2 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} ; \quad P_3 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

y los "índices"

$$\text{F.I.} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 1/3 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3} = 1$$

$$\text{F.II} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 1$$

$$\text{F.III} = \frac{\text{CaO} + \text{CaS} + 1/2 \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}} = 1,5$$

De estos "índices" el F.III es, a juicio de Keil, el de mayor valor "diagnóstico"; los valores que en él aparecen son los obtenidos en la porción soluble en HCl, pues según Stutterheim, el magnesio de la espinela ni es soluble en HCl ó HF, ni tiene valor hidráulico.

Cloret de Langavant propone una fórmula más sencilla:

$$i = 20 + C + A + 0,5 M - 2S$$

$$C = \text{CaO}; \quad A = \text{Al}_2\text{O}_3; \quad M = \text{MgO}; \quad S = \text{SiO}_2$$

la escoria es mediana para $i < 12$; buena si $i = 12$ a 16 ; muy buena $i > 16$.

A estas fórmulas pueden agregarse las propuestas por -
Blondiau:

$$1,45 < \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 1,54 \quad ; \quad 1,8 < \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1,9$$

Todas estas expresiones confirman, como también las -
experiencias, que el valor hidráulico varía con igual signo que
las cantidades de CaO y CaS, mientras sus variaciones tienen -
signo contrario a las de SiO₂, MnO, y, quizás, TiO₂ y FeO. Hasta
qué punto puede la MgO reemplazar a la CaO no es cosa bien dilu-
cida. El papel de la alúmina ha ido creciendo desde hace unas
décadas.

Una visión más real de la composición de la escoria -
se obtiene expresándola, no en óxidos, sino en "minerales". Pa-
ra ello se han escogido los siguientes:

Aekermanita	C ₂ MS ₂	Silicato bicálcico	C ₂ S
Monticelita	CMS	Wollastonita	CS
Gehlenita	C ₂ AS	Aluminato cálcico	C ₅ A ₃ (Pentacálcico)

Desgraciadamente, las experiencias no revelan la de -
seada conexión entre la hidraulicidad y la composición mineraló-
gica correspondiente al equilibrio. Dentro de los límites de -
certidumbre, parece que una buena proporción de gehlenita es in-
dicio de buen endurecimiento, aunque no exista relación con las
resistencias; el silicato bicálcico es favorable a éstas últi-
mas. El descenso que las resistencias acusan cuando disminuye -

la alúmina, así como la suma $\text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{FeO}$, avala la fórmula - F.III.

El resultado de los ensayos realizados con escorias - obtenidas en el Laboratorio conduce a considerar la MgO como carente de propiedades hidráulicas, quizás a causa de su cristalización como espinela. La gehlenita y los vidrios de composición semejante sólo adquieren resistencias si el activador es el - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; la aekermanita, autoendurecible, desarrolla mayores - resistencias si el activador es el portland. La investigación - con escorias "tipo" ofrece, en el momento actual, un interesan- te e importante campo de investigación dirigida a conseguir una sólida base para las relaciones entre la composición mineralógi- ca y las posibles resistencias mecánicas.

Con este propósito menciona el informe una serie de - trabajos cuyo precedente se encuentra en una tesis doctoral de 1908 (Theussner). Al agitar las escorias en el seno de un líqui- do que, además de disolver a determinados minerales, no dé lu- gar a nuevos compuestos insolubles y, como tales, precipitables sobre las superficies originadas, es posible llegar a conocer - la influencia que en la estructura poseen los compuestos separa- dos. Líquidos con tales propiedades son las sales cuyo anión es el cítrico o el acético y que poseen como cationes el amonio y las aminas alifáticas más sencillas. La elección se justifica - por la solubilidad de las sales cálcicas formadas, el carácter amortiguador de las disoluciones de ataque y la posibilidad de operar en las cercanías del $\text{pH} = 12$.

Este tratamiento ha permitido, hasta ahora, separar - las escorias en dos grupos delimitados por el 12% de alúmina. -

El examen microscópico de los residuos de ataque y su análisis químico parece autorizar la opinión de que la alúmina se encuentra, en los "vidrios", en tal combinación estructural con los tetraedros de sílice, que el calcio se puede extraer sin causar cambios estructurales visibles cuando se trata de escorias con menos del 12% de alúmina, mientras que, en las de mayor contenido, la separación de la CaO origina el colapso de la estructura.

Además de las cualidades ya mencionadas (composición química, fase vítrea) que se utilizan más bien como criterios de selección, existen otras de significado exclusivamente técnico, pero de mucho peso en la economía del aprovechamiento de las escorias. Así, menciona Keil las relaciones entre el peso del litro (sin asentamiento) y la molturabilidad; según Mussgnug las escorias ligeras requieren alrededor de 34 kWh/T. y las más pesadas doblan la cifra.

Las diferencias entre los cementos con escorias y el portland, que más afectan al usuario de los primeros son el más lento crecimiento de las resistencias, ya que los cementos de escorias sólo alcanzan al portland después de los 28 días, si bien suelen luego sobrepasarlo. Este lento endurecimiento va acompañado por un efecto exotérmico más bajo. Consecuencia de ambos efectos es el mayor cuidado que requieren estos aglomerantes durante su curado.

Los cementos de escorias fraguan más lentamente que el portland y soportan mejor los ensayos de estabilidad de volumen. Según Blondiau basta adicionar a un clinker de portland del 5 al 10% de escorias para reducir hasta 0,4% su expansión.

Los informes de Eckhardt y Kronsbein (Alemania) y - Campus (Bélgica) han confirmado recientemente la mejor resistencia al ataque por el agua del mar de los hormigones "metalúrgicos".

Una mención de las patentes Trief de molturación de las escorias en medio acuoso (ya conocida en Alemania y aplicada para la obtención de los "Schlackennassbinder") y de los hormigones obtenidos con cenizas volantes producidas en la destilación de lignitos cierra las referencias a los cementos con escorias.

Menos investigada y conocida que la interacción del portland y las escorias, es la influencia que el yeso ejerce sobre aquellas.

En escorias con menos del 12% de alúmina, los sulfatos actúan de modo similar a los activadores alcalinos; en escorias ricas en alúmina las experiencias de ataque con disoluciones cítricas o acéticas de aminas alifáticas así, como las observaciones de Blondiau, Köberich, Rodt, Ottemann, Feitknecht y Ruser, permiten asociar la formación de "estringita" ($6\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) al óptimo endurecimiento del cemento "sulfosiderúrgico".

Escorias con 15 a 20% de Al_2O_3 , alguno de los hidratos del sulfato cálcico en cantidad que corresponda del 6 al 8% de SO_3 y con algo de cal libre y hasta un 4% de portland, parecen los mejores ingredientes de la mezcla, que deberá ser

molturada hasta conseguir un residuo del 1% sobre 4900 mallas/cm².

Hummel demostró que, en comparación con el portland, el sulfosiderúrgico es menos sensible a las variaciones del cociente agua/cemento y presenta menor entumecimiento y retracción. Es particularmente apto para las obras hidráulicas expuestas a las aguas sulfatadas (Campus).

El Dr. Keil revisa, finalmente, los métodos de evaluación del contenido de escoria en los aglomerantes que las contienen; describe los ensayos más sencillos (aspecto al microscopio; ennegrecimiento al tratarles con acetato de plomo; desprendimiento de sulfhídrico; reducción del permanganato) y los prolijos métodos de separación por líquidos densos o de planimetría microscópica.