

Cementos de escorias activados alcalinamente. Determinación del grado de reacción

Alkaline activated slag cements. Determination of reaction degree

A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ y F. PUERTAS
Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja-CSIC

ESPAÑA

Fecha de recepción: 23-VII-00

Fecha de aceptación: 27-X-00

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la validez de diferentes métodos, no calorimétricos, utilizados en la determinación del grado de reacción de pastas de escoria activada alcalinamente. Los métodos utilizados fueron: (a) método de separación química por disolución en metanol ácido-salicílico; (b) determinación de las pérdidas de masa entre 100-600 °C en las curvas de TG, pérdidas asociadas a la cantidad de agua químicamente combinada; (c) cuantificación de la señal de -74 ppm de los espectros de ^{29}Si RMN MAS.

Las variables consideradas en el proceso fueron: naturaleza del activador alcalino (Waterglass, Na_2CO_3 y NaOH), concentración del activador (4% y 3% de Na_2O en masa respecto a la escoria), temperatura de curado (25 y 45 °C), superficie específica de la escoria (460 y 900 m^2/kg) y tiempo de reacción (de 7 días a 18 meses).

Los resultados obtenidos indican que ninguno de los tres métodos es definitivo pero sí son complementarios y permiten seguir la evolución reactiva de la escoria activada alcalinamente. El método basado en la cuantificación de la señal de -74 ppm de los espectros de ^{29}Si RMN MAS es el más adecuado.

SUMMARY

The aim of the present work was to evaluate the validity of non-calorimetric different methods, used in the determination of reaction degree of alkaline activated slag pastes. The methods used were: (a) chemical separation by methanol-salicylic acid; (b) determination of the weight loss mass between 100-600 °C in TG curves, associated to chemically combined water; (c) quantification of the -74 ppm signal in ^{29}Si MAS-NMR spectra.

The parameters considered in the process were: nature of the alkaline activator (Waterglass, Na_2CO_3 and NaOH), activator concentration (4% and 3% Na_2O in mass with respect to the slag), curing temperature (25 and 45 °C), slag specific surface (460 and 900 m^2/kg) and time of reaction (from 7 days to 18 months).

The results obtained indicate that none of the three methods is definitive but complementary and they provide to follow the reactive evolution of the alkaline activated slag cements. The method based on the quantification of the -74 ppm signal in the ^{29}Si MAS NMR is the most suitable method.

1. INTRODUCCIÓN

La bibliografía existente no recoge ningún método físico-químico válido que permita determinar el grado de reacción en pastas de escorias activadas alcalinamente (AAS). Diversos autores (1, 2, 3, 4)

1. INTRODUCTION

The bibliography does not collect any physico-chemical method to determine the reaction degree in pastes of alkaline activated slag (AAS). Some authors (1, 2, 3, 4) define the hydration degree as a function

definen el grado de hidratación en función de su relación con propiedades como: contenido de agua no evaporable, calor de hidratación, área superficial de la pasta, etc. En este sentido, Fernández-Jiménez y Puertas (3, 4) propusieron un método para determinar el grado de reacción aparente de pastas de escorias activadas alcalinamente a edades iniciales por calorimetría de conducción isoterma.

En el presente trabajo se evalúa la validez de diferentes métodos, no calorimétricos, que pueden ser utilizados en la determinación del grado de reacción de pastas de escoria activada alcalinamente, a edades superiores a 7 días. Asimismo, se estudia la influencia de las distintas variables involucradas en el proceso de activación alcalina sobre el grado de reacción de la escoria.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se utilizó una escoria española, de naturaleza básica con un 40,3% de CaO, 34,47% de SiO₂, 11,80% de Al₂O₃ y 8,10% MgO, con un contenido en fase vítrea del 95%. Las variables consideradas fueron las que se indican a continuación, naturaleza del activador alcalino: Na₂SiO₃·nH₂O+NaOH (waterglass, con una relación SiO₂/Na₂O = 1,5), NaOH y Na₂CO₃; concentración del activador: 4 y 3% de Na₂O en masa respecto al contenido de escoria; temperatura de curado: 25 y 45 °C; Superficie específica de la escoria: 460 m²/kg y 900 m²/kg. En la Tabla 1 aparecen las condiciones de las diferentes mezclas estudiadas en este trabajo.

of the relationship with properties as: non-evaporable water content, heat of hydration, superficial area of the paste, etc. In this sense, Fernández-Jiménez and Puertas (3, 4) proposed a method to determine the apparent reaction degree of alkaline activated slag pastes at first ages by means of isothermal conduction calorimetry.

In the present work, the validity of different methods is evaluated that can be used to determine the reaction degree in alkaline activated slag pastes at ages higher than 7 days. Likewise, the influence of the different parameters involved in the alkaline activation process on the reaction degree of the slag is studied.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

A spanish slag of basic nature with a 40.3% of CaO, 34.47% of SiO₂, 11.80% of Al₂O₃ and 8.10% MgO was used, with a glassy phase content of 95%. The parameters considered were: alkaline activator: Na₂SiO₃·nH₂O+NaOH (waterglass, with SiO₂/Na₂O = 1.5 ratio), NaOH and Na₂CO₃; activator concentration: 4 and 3% of Na₂O in mass with respect to slag content; curing temperature: 25 °C and 45 °C; specific surface of the slag: 460 m²/kg and 900 m²/kg. In Table 1, the conditions of the different mixes studied are shown.

TABLA 1 (TABLE 1)

Variables consideradas en las muestras
(Variables considered in samples)

<i>Muestras (Samples)</i>	<i>Superficie específica (Blaine)</i>	<i>Activador (Activator)</i>	<i>Concentración (concentration) [Na₂O]</i>	<i>Disol./Esc. (Solu./Slag)</i>	<i>Temp. de curado (cure Temp.)</i>
<i>*MdHA</i>	460 m ² /kg	H ₂ O	-	0.51	25°C
<i>*MdN4A</i>	460 m ² /kg	NaOH	4%	0,51	25°C
<i>*MdC4A</i>	460 m ² /kg	Na ₂ CO ₃	4%	0.51	25°C
<i>*MdW4A</i>	460 m ² /kg	Waterglass	4%	0.51	25°C
<i>*MdW4B</i>	460 m ² /kg	Waterglass	4%	0.51	45°C
<i>/MdW3A</i>	460 m ² /kg	Waterglass	3%	0.51	25°C
<i>*FdW4A</i>	900 m ² /kg	Waterglass	4%	0,61	25°C

* d = Tiempo de curado d = 7, 28, 90 días o 18 meses (Time of curing 7, 28, 90 days and 18 months)

Para determinar el grado de reacción se prepararon probetas prismáticas de 10x10x60 mm de pasta de escoria con una relación disolución alcalina/escoria (D/E) prefijada en función de la superficie específica de la escoria. Estas muestras, a las edades prefijadas (7, 28 y 90 días y 18 meses) fueron congeladas con acetona y etanol para su posterior ensayo por los diferentes métodos utilizados.

2.2. Metodología

Se han utilizado tres métodos diferentes para determinar el grado de reacción de las pastas de escoria granulada de horno alto activadas alcalinamente.

A) Método de separación química por disolución en metanol ácido-salicílico

Para determinar cuantitativamente la cantidad de escoria anhidra que permanece sin reaccionar, en las pastas de escoria activada alcalinamente, se empleó el método de separación química de Takashima (5). Este método se diseñó, inicialmente, para separar las fases aluminoferríticas del clínker del cemento portland de las fases silíceas. En la Tabla 2 aparecen recogidas aquellas sustancias solubles e insolubles en la disolución de metanol ácido-salicílico. En el presente trabajo este método se utilizó porque la escoria anhidra es prácticamente insoluble en esta disolución selectiva, mientras que el gel C-S-H, que es el principal producto de hidratación del cemento portland y de una escoria activada alcalinamente, sí es soluble en dicha disolución.

To determine the reaction degree, prismatic specimens of 10x10x60 mm were prepared of slag paste with alkaline solution/slag (D/E) ratio fixed as a function of the specific surface of the slag. The activation process was stopped at determine ages (7, 28, 90 days and 18 months) with acetone and ethanol.

2.2. Methodology

Three different methods have been used to determine the reaction degree of the pastes of blast furnace slag alkaline activated.

A) Chemical separation method by dissolution in methanol-salicilic acid

To quantitatively determine the amount of anhydrous slag remaining unreacted, the method of chemical separation of Takashima was used (5). This method was initially designed to separate the aluminoferritic phases of Portland cement clinker of the silicate phases. In Table 2 soluble and insoluble substances in the methanol-salicilic acid solution are shown. In the present work, this method was used because the anhydrous slag is practically insoluble in this selective solution, whereas C-S-H gel, main product of the Portland cement hydration and also of the alkaline activated slag, is soluble in that solution.

TABLA 2 (TABLE 2)

Sustancias solubles e insolubles en metanol-ácido salicílico
(Soluble and insoluble substances in methanol-salicilic acid solution)

Sustancias solubles (Soluble substances)	Sustancias insolubles (Insoluble substances)
Silicato tricálcico y bicálcico <i>Tricalcium and bicalcium silicate</i>	Aluminato tricálcico <i>Tricalcium aluminate</i>
Cal libre (CaO) <i>Free lime (CaO)</i>	Fase férrica <i>Ferritic phase</i>
Hidróxido cálcico <i>Calcium hydroxide</i>	Aluminato tricálcico hidratado <i>Tricalcium aluminate hydrate</i>
Ettringita <i>Ettringite</i>	Yeso hemihidratado <i>Hemihydrate gypsum</i>
Monosulfoaluminato tetracálcico <i>Tetracalcium monosulfoaluminate hydrate</i>	Anhidrita <i>Anhydrite</i>
Aluminato tetracálcico <i>Tetracalcium aluminate hydrate</i>	Carbonato cálcico <i>Calcium carbonate</i>
Gel C-S-H <i>C-S-H gel</i>	Cuarzo <i>Quartz</i>

El método de Takashima consiste en mezclar en frío un gramo de la muestra problema con una disolución de ácido salicílico (6 g) en metanol (40 cc) La mezcla se agita durante 30 minutos. Este ensayo debe realizarse dentro de una vitrina con ventilación, ya que los vapores del alcohol metílico son tóxicos. Una vez transcurridos los 30 minutos, la mezcla se filtra a vacío sobre un embudo de placa porosa (porosidad 4), que previamente ha sido secado a 110 °C y tarado en frío (P_1). Los restos de líquido lavador (metanol) se eliminan por calefacción en la estufa a 110 °C. La placa una vez fría se pesa nuevamente (P_2). El tanto por ciento de residuo insoluble viene dado por la ecuación [1].

$$(P_2 - P_1) \times 100 = \% \text{ RMS} \quad [1]$$

El residuo que queda al ser tratada la muestra con metanol ácido salicílico, se somete a un proceso de calcinación a 1.000 °C, para descomponer los posibles carbonatos presentes en la muestra.

B) Determinación de la cantidad de agua químicamente combinada por TG

Las pérdidas de masa que experimenta una pasta de AAS en la curva de TG entre 100-600 °C se deben a pérdidas de agua químicamente combinada asociada a los productos de reacción formados.

Para este ensayo el equipo utilizado fue un Netzsch Simultaneous Thermal Analysis STA 409, con un programador Data Acquisition System 414/1. Los datos se registraron en un ordenador acoplado al equipo. Las condiciones de registro utilizadas en el presente trabajo fueron: peso de la muestra 50 mg; registro de tres segmentos: primer segmento calentamiento rápido de 25 °-95 °C, segundo segmento a temperatura constante a 95 °C durante una hora, tercer segmento calentamiento de 95 °-1.050 °C durante 4 horas, velocidad de calentamiento 41C/min; 50 μ v de ATD y 250 mg de TG.

C) Cuantificación de la señal de -74 ppm de los espectros de ^{29}Si RMN MAS

Dicha señal se asocia a la cantidad de escoria anhidra que permanece sin reaccionar en las pastas. Esta señal en los espectros de ^{29}Si RMN MAS disminuye según progresa la reacción de la escoria. Por ello, cuanto menor sea el área asociada a esta señal mayor será el grado de reacción de la escoria.

Las condiciones de registro para los espectros de ^{29}Si RMN MAS fueron: frecuencia de resonancia, 79.4923745 MHz; número de adquisiciones de señal

Takashima method consists of mixing in cold 1g of the problem sample with a salicylic acid solution (6 g) in methanol (40 cc). The mix is stirred during 30 minutes. This test must be carried out inside a closed environment with circulating air, because methyl alcohol vapours are toxic. Once the 30 minutes have passed, the mixed is vacuum filtered on a porous plaque funnel (porosity 4), previously dried at 110 °C and zeroed in cold temperature (P_1). The rests of the cleaning liquid (methanol) are eliminated by means of heat in an oven at 110 °C. Once the plaque is cold, it is again weighed (P_2). The insoluble residue in percentage is given by the equation [1]:

The residue that remains after treating the sample with methanol-salicylic is calcined at 1.000 °C to decompose the possible carbonates present in the sample.

B) Determination of the amount of chemically combined water by TG

The mass loss that experiment a paste of AAS shown in the TG curve between 100 and 600 °C are due to chemically combined water associated to the reaction products formed.

For this test, the equipment used was a Netzsch Simultaneous Thermal Analysis STA 409, with a Data Acquisition System 414/1 programmer. Data were registered in a computer attach to the system. The conditions of registration were: weight of sample (50 mg); recording of three segments: first segment quick heating to 25 °-95 °C, second segment at 95 °C constant temperature during an hour, third segment heating from 95 ° to 1.050 °C during 4 hours, heating rate 4 °C/min; 50 μ v of DTA and 250 mg of TG.

C) Quantification of the signal at -74 ppm in ^{29}Si MAS NMR spectra

That signal is associated to the amount of anhydrous slag remaining unreacted in the pastes. This signal in the ^{29}Si MAS NMR spectra decreases according to the reaction progress. Thus, as lower is the area associated to this signal the reaction degree is higher.

The recording conditions for the ^{29}Si MAS NMR were: resonance frequency, 79.4923745 MHz; acquisition number of signal by sample, 800;

por muestra, 800; tiempo de relajación de la señal, 5 segundos; velocidad de rotación de la muestra, 4 KHz. La señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del tetrametil-silano (TMS). El equipo utilizado fue un BRUKER MSL 400.

3. RESULTADOS

En la Tabla 3 se presentan los residuos obtenidos al tratar las muestras con la disolución de metanol-ácido salicílico y posterior calcinación entre 600 ° y 1.000 °C para descomponer los carbonatos formados que son productos de reacción insolubles en dicha disolución.

Los resultados presentados en esta tabla muestran cómo, a 7 días, la pasta de escoria activada con waterglass al 4% de Na₂O y a 25 °C (M7W4A) es la que da lugar al menor residuo insoluble, es decir, al mayor grado de reacción de la escoria, seguida por la escoria activada con NaOH (M7N4A) y Na₂CO₃ (M7C4A). La escoria activada con agua (M7HA) presenta un elevado residuo insoluble, es decir, un bajo grado de reacción.

relaxation time of the signal, 5 seconds; spinning rate, 4 KHz. The chemical signal obtained was measured in ppm, taking as reference the tetramethylsilano signal (TMS). The equipment was a BRUKER MSL 400.

3. RESULTS

The residues obtained when treating with methanol-salicylic acid solution and later calcinations between 600 ° and 1.000 °C, to decompose the carbonates formed, are shown in Table 3.

The results presented in this table show that at 7 days, the paste of slag activated with waterglass at 4% of Na₂O and at 25 °C (M7W4A) is that giving lower insoluble residue, this is, the higher reaction degree, followed by the slag activated with NaOH (M7N4A) and Na₂CO₃ (M7C4A). The slag activated with water (M7HA) present a high insoluble residue, this is, a low reaction degree.

TABLA 3 (TABLE 3)

Resultados obtenidos al tratar las muestras con metanol-ácido salicílico y posterior calcinación a 600 ° y 1.000 °C

(Results obtained when treating the samples with methanol-salicylic acid and later calcination at 600 ° and 1.000 °C)

Muestras (Samples)	*R.I (%) (I.R. (%))	**P. M. 105°-600°C (%)	P. M 600°-1000°C (%)	CaCO ₃ (%)	R. I. Corregido (%)
E-M anhidra <i>E-M Unhydrated</i>	96	-2,32	+0,08	0	96
M7HA	96,50	-3,71	-0,96	-2,13	94,37
M7C4A	70,58	-6,82	-2,15	-4,88	65,70
M7N4A	69,58	-6,93	-1,60	-3,63	65,95
M7W4A	66,16	-5,77	-1,34	-3,04	63,12
M28W4A	64,68	-6,09	-1,56	-3,54	61,14
M90W4A	61,43	-6,53	-1,60	-3,64	59,83
F7W4A	72,12	-9,95	-2,15	-4,88	67,24
M7W4B	64,48	-8,62	-1,74	-3,65	60,53
M7W3A	94,21	-6,67	-2,05	-4,65	89,56

*R.I.= residuo insoluble (*Insoluble residue*)

**P.M. Pérdida de Masa (*Loss of mass*)

Cuando el activador es waterglass se observa cómo al incrementar el tiempo de reacción disminuye el residuo insoluble, es decir, aumenta el grado de reacción. Con respecto a los otros factores, se observa que, cuando el activador es waterglass, la variación de la temperatura de curado y de la superficie específica de la escoria incrementa el grado de reacción de las pastas. Mientras que al disminuir la concentración (M7W3A) del activador aumenta el residuo insoluble y, por tanto, disminuye el grado de reacción.

En la Tabla 4 se presentan los valores de pérdida en masa obtenidos en las curvas de TG entre 105 °-600 °C. Cuanto mayor sean las pérdidas de masa de la muestra, mayor será el grado de reacción de la escoria. Estos resultados indican un comportamiento similar al descrito anteriormente. A 7 días, es la pasta de escoria activada con waterglass la que presenta las mayores pérdidas de masa seguida por las pastas activadas con Na₂CO₃ (M7C4A) y NaOH (M7N4A).

Cuando el activador es waterglass, al incrementar el tiempo de reacción se incrementan las pérdidas de masa (-7,78% y -9,18% a 7 y 28 días respectivamente) al igual que en el caso anterior, el grado de reacción se incrementa con el tiempo. También se observa que al aumentar la superficie específica de la escoria (F7W4A) y la temperatura de curado (M7W4B) aumentan las pérdidas de masa, por tanto, mayor será el grado de reacción de la escoria. Cuando disminuye la concentración del activador (M7W3A) disminuyen las pérdidas de masa, por lo que se obtiene un menor grado de reacción.

When the activator is waterglass, it is observed that increasing the reaction time, the insoluble residue decreases, increasing the reaction degree. With respect to the other factors, it is observed that when the activator is waterglass, the variation of curing temperature and the slag specific surface, increase the reaction degree of the pastes. While when decreasing the activator concentration (M7W3A), the insoluble residue increases and, thus, the reaction degree decreases.

In Table 4, the values of mass loss obtained in TG curves between 105 °-600 °C are shown. As the mass losses are higher, higher is the reaction degree of the slag. These results indicate a behaviour similar to that described previously. At 7 days, is the paste activated with waterglass that showing the highest mass losses followed by the pastes activated with Na₂CO₃ (M7C4A) and NaOH (M7N4A).

When the activator is waterglass and the reaction time increases, mass losses also increase (-7.78% and -9.18% at 7 and 28 days respectively). It is also observed that increasing the slag specific surface (F7W4A) and the curing temperature (M7W4B), mass losses increase and, thus, reaction degrees is higher. When activator concentration decreases (M7W3A) mass losses decrease obtaining a lower reaction degree.

TABLA 4 (TABLE 4)

Pérdidas de masa por TG entre 105 °-600 °C
(Mass losses by TG between 105 °-600 °C)

Muestras (Samples)	P.M.(%) (105°C-600°C)	Muestras (Samples)	P.M.(%) (105°C-600°C)	Muestras (Samples)	P.P.(%) (105°C-600°C)
<i>E-M anhidra</i> <i>E-M Unhydrated</i>	-0.55%	<i>M7W4A</i>	-7.78%	<i>F7W4A</i>	-8.89%
<i>M7HA</i>	-1.26%	<i>M28W4A</i>	-9.18%	<i>M7W4B</i>	-8.67%
<i>M7C4A</i>	-7.58%	<i>M90W4A</i>	-	<i>M7W3A</i>	-5.07%
<i>M7N4A</i>	-6.80%	<i>M18W4A</i>	-		

En la Figura 1 se presentan los espectros de ²⁹Si RMN MAS de las muestras objeto de estudio. Estos espectros presentan una señal muy ancha y asimétrica, con uno o dos picos y numerosos hombros. El espectro de la escoria anhidra presenta un máximo en torno a -74 ppm, asociado a la presencia de tetraedros de silicio unidos formando dímeros (-75 ppm < Q₁ > -82 ppm). En los

In Figure 1, ²⁹Si MAS NMR spectra of the samples studied are presented. These spectra present a very broad and asymmetrical band with one or two peaks and many shoulders. The spectrum of the anhydrous slag present a maximum at around -74 ppm associated to the presence of silicium tetrahedral forming dimmers (-75 ppm < Q₁ > -82 ppm). In the

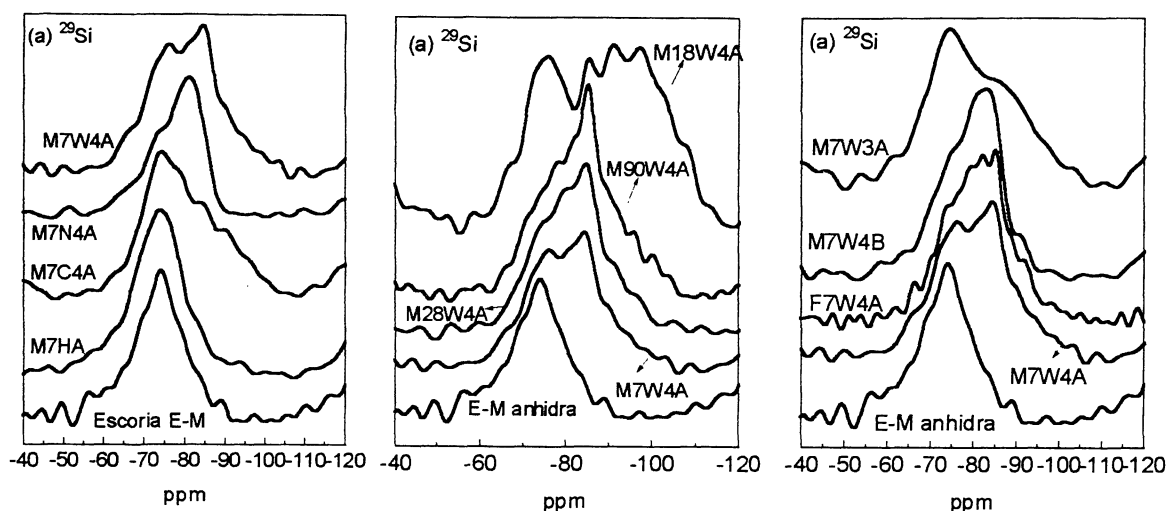


Figura 1.- Espectros de ^{29}Si RMN MAS de las pastas de escoria activadas alcalinamente.
 Figure 1.- ^{29}Si MAS NMR spectra of the alkaline activated slag pastes.

espectros de las pastas de escoria activada alcalinamente se observa cómo el máximo se desplaza hacia valores más negativos lo cual indica que se está formando un silicato cálcico hidratado con un mayor grado de polimerización.

Mediante el programa WinFIT se realizó la deconvolución de dichas señales, obteniéndose la posición (ppm) a la cual aparecen y el porcentaje de área (%) asignado a cada una de ellas. El presente trabajo se va a centrar en el porcentaje de área asignado a la señal de -74 ppm que se asocia al contenido de escoria que permanece sin reaccionar en las pastas. En la Tabla 5 se muestra el valor de dicho porcentaje para las distintas muestras estudiadas. En trabajos previos (6, 7), se realizó un estudio exhaustivo sobre la estructura del silicato cálcico hidratado formado en pastas de escoria activada alcalinamente en función de las señales obtenidas en los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al RMN MAS.

spectra of the activated slag it is observed how the maximum is shifted to more negative values indicating that a calcium silicate hydrate is being formed with a high polymerisation degree.

Through the WinFIT computer programme, a deconvolution of the mentioned signals was carried out, obtaining the position (ppm) in which they appear and the area percentage (%) assigned to each one. The present analysis is centred in the area percentage assigned to the -74 ppm signal, associated to the unreacted slag content remaining in the pastes. In Table 5, the values of that percentage are shown for the different samples studied. In previous works (6, 7) an exhaustive study was carried out about the structure of the calcium silicate hydrate formed in the alkaline activated slag pastes as a function of the signals obtained in the ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra.

TABLA 5 (TABLE 5)

Porcentaje de área asignado a la señal de -74 ppm en los espectros de ^{29}Si RMN MAS
 Area percentage assigned to the -74 ppm signal in the ^{29}Si MAS NMR

Muestras (Samples)	Área (%)	Muestras (Samples)	Área (%)	Muestras (Samples)	Área (%)
<i>E-M anhidra</i> E-M Unhydrated	93.8%	<i>M7W4A</i>	17.6%	<i>F7W4A</i>	15.7%
<i>M7HA</i>	93.9%	<i>M28W4A</i>	16.5%	<i>M7W4B</i>	16.5%
<i>M7C4A</i>	36.3%	<i>M90W4A</i>	13.8%	<i>M7W3A</i>	28.3%
<i>M7N4A</i>	24.3%	<i>M18W4A</i>	14.5%		

4. DISCUSIÓN

4.1. Validez de los métodos utilizados

A continuación, se discute la validez de los diferentes métodos utilizados. En función del método utilizado se han obtenido valores distintos del grado de reacción en las pastas de escoria granulada de horno alto activadas alcalinamente. Estas diferencias son debidas tanto a las limitaciones propias de los métodos utilizados como a la naturaleza de los productos de reacción formados.

Tratamiento de las pastas de escoria con metanol-ácido salicílico

Al activar alcalinamente las escorias granuladas de horno alto se forma, como principal producto de reacción, un silicato cálcico hidratado que incorpora en su estructura un elevado porcentaje de Al tetraédricamente coordinado (6, 7). Dicho silicato se caracteriza también por presentar una menor relación C/S que el de una pasta de cemento. Es decir, se forma un gel de naturaleza más ácida que el que se forma en una pasta de cemento portland. Ello hace que la solubilidad de este gel en la disolución de metanol-ácido salicílico sea menor que la de los geles formados en la hidratación del cemento portland.

Adicionalmente, se forman en la activación alcalina de escorias una serie de productos de reacción minoritarios, que, al igual que la escoria anhidra, son insolubles en la disolución separadora. Estos productos son: CaCO_3 , hidrotalcita y carboaluminatos cálcicos (8). El resultado final es que el residuo insoluble obtenido está formado por la escoria de horno alto sin reaccionar y otras fases.

La presencia de CaCO_3 en el residuo insoluble ha sido corregida tratando dicho residuo térmicamente entre 105 °-600 °C y 600 °-1.000 °C. Las pérdidas de masa que experimenta el residuo entre 105 °-600 °C, debidas a procesos de deshidratación, son elevadas y difíciles de cuantificar. Mientras que las pérdidas de masa entre 600 °-1.000 °C son debidas, básicamente, a procesos de decarbonación (pérdida de CO_2) que sí pueden ser cuantificadas en forma de CaCO_3 . Obteniéndose un valor algo más preciso del residuo insoluble. A este nuevo residuo insoluble se le ha denominado residuo insoluble "corregido" (ver Tabla 2).

Determinación de la pérdida de masa por TG entre 105 °-600 °C

Este método no da una medida del grado de reacción absoluto sino relativo. Las pérdidas de masa que experimenta la escoria activada alcalinamente al ser tratada térmicamente se asocian al agua químicamente

4. DISCUSSION

4.1. Validity of the methods used

The validity of the methods used is now discussed. As a function of the method used, different values for the reaction degree have been obtained for the slag alkaline activated pastes. These differences are due to the own limitations of the methods and the nature of the reaction products formed.

Treatment of the slag pastes with methanol-salicylic acid

When alkaline activated of blast furnace slags, a calcium silicate hydrate is formed as the main reaction product. This gel incorporates a high percentage of tetrahedrally coordinated Al (6, 7). That silicate is characterized by a lower C/S ratio than that formed in the hydration of portland cement paste. This is, the gel formed is more acid than that of the portland cement paste. This makes the solubility in methanol-salicylic acid to be lower than the gels formed in the portland cement hydration. Additionally, in the alkaline activation of slag, minor reaction products are formed that, similar to the anhydrous slag are insoluble in the selective solution. These products are: CaCO_3 , hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and calcium carboaluminates (8). The final result is that the insoluble residue obtained is formed by unreacted slag and other phases.

The presence of CaCO_3 in the insoluble residue has been corrected thermally treating that residue between 105 °-600 °C and 600 °-1.000 °C. The mass losses between 105 °-600 °C, due to dehydration processes are high and difficult to quantify. Whereas the losses between 600 °-1.000 °C are basically due to decarbonation processes (CO_2 loss) that can be quantified in form of CaCO_3 obtaining a more precise value of the insoluble residue. This new residue has been named as "corrected" insoluble residue (see Table 2).

Determination of the weight loss between 105 °-600 °C by TG

This method gives a relative measurement of the reaction degree. The mass losses that show the alkaline activated slag when thermally treated are associated to the chemically combined water,

combinada, que es proporcional a la cantidad de productos de reacción formados. Por ello cuanto mayor sea la pérdida de masa mayor será el grado de reacción. El problema que presenta este método es similar al indicado en el método anterior. Los productos de reacción que se forman dependiendo de las variables consideradas no son los mismos. Por tanto pueden contener diferentes cantidades de agua y OH⁻ de constitución, lo cual da lugar a diferentes pérdidas de masa de muy difícil asignación. A través de estudios realizados por ²⁹Si RMN MAS se ha comprobado que cuando el activador es waterglass (M7W4A) o Na₂CO₃ (M7W4A) a los 7 días de reacción, se forma un silicato cálcico hidratado con una pequeña cantidad de unidades Q₃, que no aparecen en el caso de las pastas activadas con NaOH. Estas unidades Q₃, que corresponde a tetraedros de silicio unidos formando estructuras laminares, llevan asociadas una elevada cantidad de moléculas de agua o de iones OH⁻, lo que explica las mayores pérdidas de masa en estas pastas (6, 7, 9).

Cuantificación de la señal de -74 ppm de los espectros ²⁹Si RMN MAS

Cuanto menor sea el porcentaje de área asignado a esta señal mayor será el grado de reacción de la escoria activada alcalinamente. En este método la cuantificación se realiza por deconvolución de las curvas, utilizando criterios de amplitud, anchura, carácter gauss-lorz, etc. Siempre que se mantenga el mismo criterio en la deconvolución este método puede ser considerado como el más adecuado para determinar el grado de reacción de la escoria en estas pastas.

La señal que aparece en los espectros de ²⁹Si RMN MAS entre -54 y -60 ppm, tanto de la escoria anhidra como de las pastas de escoria activadas no se ha tenido en cuenta en la determinación del grado de reacción por permanecer prácticamente inalterada en todas las condiciones de estudio.

De lo anteriormente expuesto se deduce que ninguno de los tres métodos utilizados es fiable al 100% para determinar el grado de reacción de la escoria en las pastas activadas alcalinamente. Sin embargo, los tres métodos pueden ser utilizados para realizar un estudio comparativo sobre la influencia de las distintas variables de proceso consideradas en el presente trabajo. El método más adecuado es el que se basa en la cuantificación de la señal de -74 ppm en los espectros ²⁹Si RMN MAS de las pastas de escoria activadas alcalinamente.

proportional to the amount of reaction products formed. Thus, as the mass loss is higher, higher is the reaction degree. The problem presented by this method is similar to that indicated in the former. The reaction products formed depending on the variables considered. They may contain different amounts of water and constitution OH⁻ giving place to different mass losses, very difficult to assign. Through studies carried out by ²⁹Si MAS NMR it has been verified that when the activator is waterglass (M7W4A) or Na₂CO₃ (M7W4A) at 7 days of reaction, a calcium silicate hydrate is formed with a minor amount of Q₃ units, that do not appear in the case of pastes activated with NaOH. These Q₃ units, corresponding to silicium tetrahedra joint forming layer structures, have associated a high amount of water molecules or OH⁻ ions, explaining the higher mass losses in these pastes (6, 7, 9).

Quantification of -74 ppm signal in the ²⁹Si MAS NMR

The reaction degree of the slag is higher when the area percentage assigned to this signal is lower. In this method, the quantification is carried out by deconvolution of the curves, using criteria of broadness, gauss-lorz character, etc. Maintaining the same criterion in deconvolution, this method may be considered as the most suitable to determine the reaction degree of the slag in these pastes.

The signal appearing in the ²⁹Si MAS NMR spectra between -54 and -60 ppm, in the anhydrous slag likewise in the activated slag pastes has been not considered in the determination of reaction degree because it remains unaltered in all the conditions studied.

From those formerly described, it is deduced that the three methods used are not 100% reliable to determine the reaction degree of a slag in alkaline activated pastes. However, the three methods may be used to carry out a comparative study on the influence of the different parameters of the process considered in the present work. The most suitable method is that based in the quantification of the -74 ppm in the ²⁹Si MAS NMR spectra.

4.2. Influencia de los factores considerados en el grado de reacción de la escoria activada alcalinamente

A continuación se pasa a discutir en función de los resultados obtenidos por los tres métodos utilizados, la influencia de los factores estudiados: naturaleza del activador alcalino, tiempo de reacción, concentración del activador, temperatura de curado y superficie específica de la escoria.

Influencia de la naturaleza del activador alcalino

Los tres métodos utilizados confirman que la pasta de escoria activada con la disolución de waterglass ($\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, al 4% de Na_2O en masa respecto a la masa de escoria (M7W4A)), presenta el mayor grado de reacción (menor porcentaje de residuo insoluble, menor porcentaje de la señal de $Q_1 = -74$ ppm y mayor pérdida de masa por TG entre $105^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$). Mientras que las pastas hidratadas con agua presentan el menor grado de reacción (Figura 2).

Como se observa en la Figura 2, los mayores porcentajes de escoria anhidra encontrados por el método de disolución en metanol-ácido salicílico respecto a los obtenidos por RMN MAS, se deben, como se indicó anteriormente, a la presencia de una cantidad incierta de productos de reacción insolubles en dicha disolución.

Cuando la escoria es activada con las disoluciones de waterglass y NaOH, que presentan valores de pH similares (13 y 13, 6 respectivamente) la velocidad de reacción de la escoria es más rápida (3, 4) que cuando el activador es la disolución de Na_2CO_3 (pH = 11,7) lo cual da lugar a mayores grados de reacción. Por otro

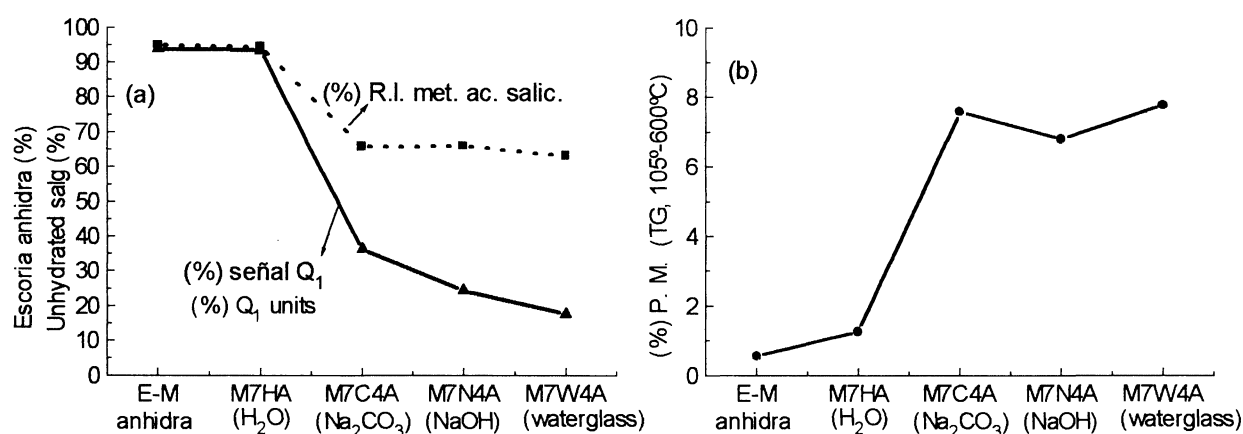


Figura 2.- Grado de reacción en función de la naturaleza del activador alcalino (a) (%) de escoria anhidra obtenido por R. I. en metanol-ácido salicílico y ^{29}Si RMN MAS; (b) (%) pérdida de masa (P. M.) pot TG ($105^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$).

Figure 2.- Reaction degree as a function of the alkaline activator nature (a) (%) of anhydrous slag obtained by I. R. with methanol salicylic acid and ^{29}Si RMN MAS; (b) (%) mass loss by TG ($105^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$).

4.2. Influence of the factors considered in the reaction degree of the alkaline activated slag.

As a function of the results obtained, it is now discuss the influence of the factors studied on the reaction degree: nature of the alkaline activator, curing temperature and slag specific surface.

Influence of the nature of the alkaline activator

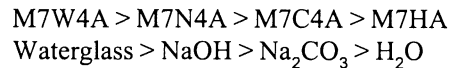
The three methods used confirm that the paste activated with waterglass solution ($\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, at 4% of Na_2O in mass with respect to the slag (M7W4A)), presents the highest reaction degree (lowest percentage of insoluble residue, lowest percentage of the $Q_1 = -74$ ppm signal and highest mass losses by TG between $105^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$). While the hydrated pastes with water present the lowest reaction degree (see Figure 2).

As it is observed in Figure 2, the highest percentages of anhydrous slag found by the method of methanol-salicylic acid with respect to those obtained by MAS NMR are due, as indicated previously, to the presence of a uncertain amount of insoluble reaction products.

When the slag is activated with waterglass and NaOH solutions, presenting similar pH values (13 and 13, 6 respectively), the reaction rate of the slag is higher (3, 4) than when the activator is Na_2CO_3 solution (pH = 11.7) giving higher reaction degrees. On the other hand, when the activator is waterglass,

lado cuando el activador es la disolución de waterglass se le esta adicionando al sistema iones silicato procedentes de la disolución que al reaccionar incrementa el porcentaje de productos de reacción y, por tanto, se obtiene un mayor grado de reacción en las pastas de escoria activadas con este activador

Podemos concluir que en función de la naturaleza del activador alcalino a 7 días el orden de grado de reacción de la escoria en estas pastas, de mayor a menor, es:



Evolución en el tiempo

De los resultados obtenidos en pastas de escoria activadas con waterglass a diferentes edades, se deduce que la escoria reacciona muy rápidamente, alcanzándose, a los 7 días, grados de reacción que se incrementan muy ligeramente con el tiempo (ver Figura 3). En función de los resultados obtenidos por ^{29}Si RMN MAS se puede afirmar que a los 7 días se ha consumido aproximadamente el 80% de la escoria original mientras que a 90 días se ha consumido cerca del 85%, es decir, a partir de los 7 días el incremento del grado de reacción es muy lento como cabe esperar en un proceso controlado por difusión.

Concentración del activador

En pastas de escoria activadas con waterglass la reducción en la concentración del activador, disminuye el grado de reacción de la escoria (ver Figura 4). Por los tres métodos utilizados se obtienen resultados que

there is an addition of silicate ions from the solution that react increasing the percentage of reaction products giving place to a higher reaction degree of the pastes when using this activator.

We can conclude the, as a function of the alkaline activator nature, at 7 days, the order of reaction degree of the slag in these pastes is, from higher to lower, the following:

Evolution with time

From the results obtained in the pastes activated with waterglass at different ages, it is deduced that the slag reacts very quickly, reaching at 7 days, reaction degrees that slightly increase with time (see Figure 3). As a function of the results obtained by ^{29}Si MAS NMR it can be affirmed that at 7 days the 80% of the original slag has been consumed, whereas at 90 days an amount close to 85% has been consumed. This is, from the 7 days, the increase of the reaction degree is very slow as it may be expected in a diffusion-controlled process.

Concentration of the activator

In slag pastes activated with waterglass, the reduction of the activator concentration decreases the slag reaction degree (see Figure 4). By the three methods used, results obtained indicate that the reaction degree of the activated slag paste with a 3%

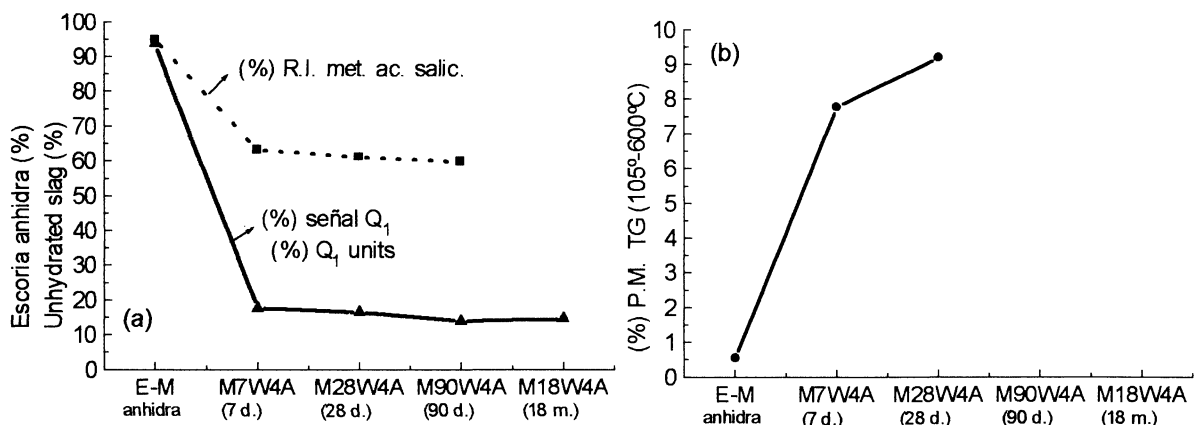


Figura 3.- Grado de reacción en función del tiempo de reacción (a) (%) de escoria anhidra obtenido por R. I. en metanol-ácido salicílico y ^{29}Si RMN MAS; (b) (%) pérdida de masa (P. M.) por TG (105 °-600 °C).

Figure 3.- Reaction degree as a function of time of reaction (a) (%) of anhydrous slag obtained by I. R. with methanol salicylic acid and ^{29}Si RMN MAS; (b) (%) mass loss by TG (105 °-600 °C).

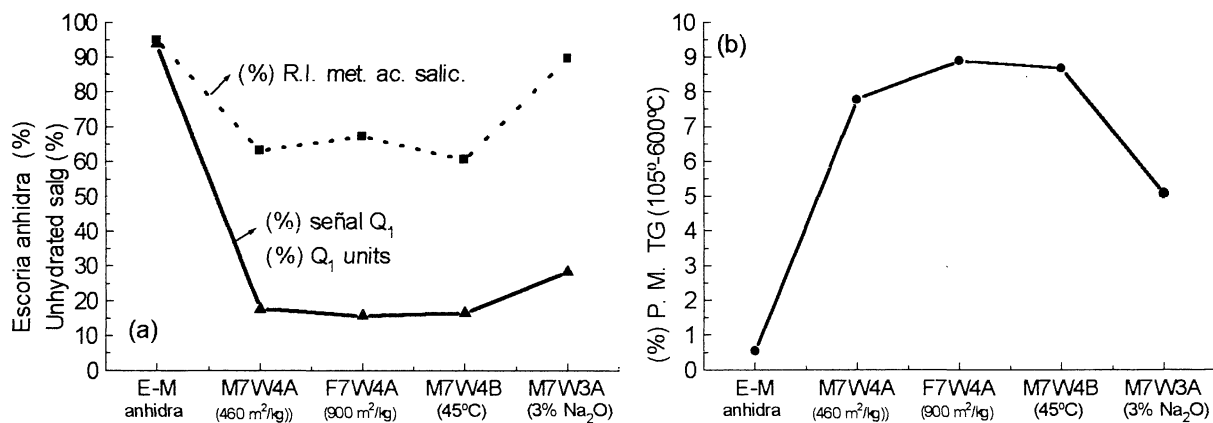


Figura 4.- Grados de reacción en función de la superficie específica, la temperatura de curado y la concentración del activador (a) (%) de escoria anhidra obtenido por R. I. en metanol-ácido salicílico y ^{29}Si RMN MAS; (b) (%) pérdida de masa (P. M.) por TG (105- 600 °C).

Figure 4.- Reaction degrees as a function of the specific surface, curing temperature and activator concentration (a) (%) of anhydrous slag obtained by I. R. with methanol salicylic acid and ^{29}Si RMN MAS; (b) (%) mass loss by TG (105-600 °C).

indican que el grado de reacción de la pasta de escoria activada con un 3% de Na_2O en masa respecto a la escoria (M7W3A) es menor que en la pasta activada con un 4% (M7W4A). Según los resultados obtenidos por ^{29}Si RMN MAS, esa reducción es del orden de un 10%.

Al disminuir la concentración del activador la velocidad de reacción de la escoria es menor (3, 4) debido principalmente a un efecto de dilución. Al disminuir la concentración disminuye el porcentaje de iones en la disolución (iones silicato en la disolución de waterglass), se necesitan tiempos más largos para alcanzar la saturación del sistema y que precipiten los productos de reacción. Por ello a edades similares (7 días) al disminuir la concentración del activador se obtienen menores grados de reacción.

Temperatura de curado

Como se observa en la Figura 4, al incrementar la temperatura de curado en las pastas de escoria activadas con waterglass, se obtiene una menor cantidad de residuo insoluble en metanol ácido salicílico, mayores pérdidas de masa por calcinación entre 105 ° y 600 °C y menor área de la señal de -74 ppm (asociada a la cantidad de escoria anhidra). Al aumentar la temperatura de curado se aceleran los procesos de reacción (3, 4), lo cual da lugar a una mayor reacción inicial de la escoria.

Superficie específica de la escoria

Al aumentar la superficie específica de la escoria las diferencias encontradas en los grados de reacción, por los distintos métodos utilizados entre las muestras M7W4A y F7W4A, son tan pequeñas que puede considerarse que ambas presentan grados de reacción similares (ver Figura 4).

Na_2O in weight with respect to the slag (M7W3A) is lower than in the paste activated with a 4% (M7W4A). According to the results obtained by ^{29}Si MAS NMR, that reduction is of about 10%.

When decreasing the activator concentration, the reaction rate of the slag is lower (3, 4) mainly due to a dilution effect. When concentration decreases, the percentage of ions in solution decrease (silicate ions in waterglass solution), longer times are needed to reach saturation of the system and the precipitation of reaction products. Thus, at similar ages (7 days) when activator concentration decreases, lower reaction degrees are obtained.

Curing temperature

As it is observed in Figure 4, when curing temperature increases in the pastes activated with waterglass, a lower insoluble residue in methanol-salicylic is obtained, higher mass losses by calcination between 105 ° and 600 °C and lower area below -74 ppm signal (associated to the anhydrous slag amount). As curing temperature increases, reaction process are accelerated (3, 4) giving place to a higher initial reaction of the slag.

Slag specific surface

As the slag specific surface increases, the differences found in reaction degrees, by the different methods used between M7W4A and F7W4A samples, are too low to be considered and both reaction degrees can be considered as similar (see Figure 4).

El incremento de la superficie específica de la especie reaccionante favorece el aumento de la reactividad de la misma. Ello hace suponer que, en igualdad de condiciones (relación D/E y concentración), se deberían obtener grados de reacción para las pastas de mayor superficie específica (F7W4A, 900 m²/kg) superiores a los de menor superficie específica (M7W4A, 450 m²/kg). No obstante las pastas y morteros de elevada superficie específica requieren un mayor contenido de líquido de amasado para alcanzar condiciones de plasticidad similares. Al trabajar con disoluciones alcalinas donde se mantienen constante la concentración de Na₂O en masa con respecto a la masa de escoria, al aumentar la relación D/E en las pastas, hay en efecto de dilución de la disolución que es necesario tener presente.

Finalmente reseñar que ninguno de los tres métodos utilizados es definitivo, pero sí son complementarios. Las diferencias encontradas en los valores de los grados de reacción, entre los distintos métodos utilizados, son debidas tanto a las limitaciones propias de los métodos utilizados como a la naturaleza de los productos de reacción formados.

5. CONCLUSIONES

Los tres métodos utilizados para determinar el grado de reacción de las pastas de escoria activada alcalinamente son complementarios y permiten seguir la evolución reactiva de la escoria activada alcalinamente. No obstante el método basado en la cuantificación de la señal de -74 ppm en los espectros de ²⁹Si RMN MAS se ha revelado como el más adecuado para este fin.

En función de los resultados obtenidos, se deduce que a 7 días de reacción son las pastas de escoria activadas con waterglass las que experimentan el mayor grado de reacción seguido por las pastas activadas con NaOH y Na₂CO₃.

Cuando el activador es la disolución de waterglass el grado de reacción aumenta con el tiempo de reacción y la temperatura de curado, mientras que disminuye cuando la concentración del activador es menor. En cuanto al incremento de la superficie específica de la escoria, su efecto sobre la velocidad de reacción se ve atenuado por la mayor demanda de disolución que requieren estas pastas.

6. AGRADECIMIENTOS

The authors of the present work wish to thank to CICYT for funding research through the project MAT 98-0792.

The increase of the specific surface favours the increase in reactivity. This makes suppose that, in equal conditions, (D/E ratio and concentration) higher reaction degrees may be obtained for the pastes with higher specific surface (F7W4A, 900 m²/kg) than those of the pastes with lower specific surface (M7W4A, 450 m²/kg). However, the pastes and mortars with high specific surface require a higher liquid content for mixing to reach similar plasticity conditions. When working with alkaline solutions where the Na₂O concentration in mass is maintain constant with respect to the slag mass, as D/E ratio increases, there is a dilution effect necessary to consider.

Finally to remark that none of the three methods used is definitive, but complementary. The differences found in the values of reaction degree are due to the own limitations of the methods and the nature of the reaction products formed.

5. CONCLUSIONS

The three method used to determine the reaction degree of the alkaline activated slag pastes are complementary and provide following the evolution of the alkaline activated slag. However, the method based on the quantification of the -74 ppm signal in the ²⁹Si RMN MAS has been revealed as the most suitable for this purpose.

As a function of the results obtained, it is deduced that at 7 days of reaction, the slag pastes activated with waterglass are those undergoing highest reaction degree followed by those activated with NaOH and Na₂CO₃.

When the activator is waterglass, the reaction degree increases with time and curing temperature, whereas it decreases when activator concentration is lower. As specific surface of the slag increases, the effect on the reaction rate is attenuated by the higher liquid demand of these pastes.

6. ACKNOWLEDGMENTS

The authors of the present work wish to thank to CICYT for funding research through the project MAT 98-0792.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Wang, S.D.; Pu, X.C.; Scrivener, K.L.; Pratt, P.L.: (1995). "Alkali-Activated Slag: a Review of Properties and Problems". *Cem. Concr. Res.* Vol. 17, Nº 27, pp. 93-102.
- (2) Puertas, F.: (1995). "Cementos de Escorias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro". *Materiales de Construcción*, Vol. 45, Nº 239, pp. 53-64.
- (3) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F.: (1997). "Alkali-Activated Slag Cements: Kinetic Studies". *Cem. Concr. Res.* Vol. 27, Nº 3, pp. 359-368.
- (4) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F.: (1997). "Influencia de la Concentración del Activador Sobre la Cinética del Proceso de Activación Alcalina de una Escoria de Alto Horno". *Materiales de Construcción*, Vol. 47, Nº 246, pp. 31-42.
- (5) Takashima, S.: (1983) (1958) "Systematic Dissolution of Calcium Silicate in Commercial Portland Cement by Organic Acid Solution". *Cem. Cijutzu Nempo XII* pp. 12-13.
- (6) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F.; Sanz J.; Sobrados I.: (2000) "Structure of Calcium Silicate Hydrate Formed in Alkaline Activated Slag. Part 2. Influence of reacting time". *J. Am. Ceram. Soc.*
- (7) Fernández-Jiménez, A.; Puertas, F.; Sanz, J.; Sobrados, I.: (2000) "Structure of Calcium Silicate Hydrate Formed in Alkaline Activated Slag. Part 1. Influence of the alkaline activator nature". *J. Am. Ceram. Soc.*
- (8) Wang, S.D.; Scrivener, K.L.: (1995). "Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement". *Cem. Concr. Res.*, Vol. 25, Nº 3, pp. 561-571.
- (9) Wieker, W.; Huber, T.C. and Heidemann, D.: (1997). "Recent Results of Solid-State NMR Investigations and their Possibilities of Use in Cement Chemistry". *10th Inter. Congr Chem. Cem. Gothenburg, Sweden* Vol. 1, Plen. 2-24 pp.

* * *