

Procesos de activación alcalino - sulfáticos de una escoria española de alto horno

Alkaline - sulphate activation processes of a spanish blast furnace slag

A. FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, F. PUERTAS y L. FERNÁNDEZ - CARRASCO
IETCC (CSIC)

Fecha de recepción: 8-XI-95

ESPAÑA

RESUMEN

Se han estudiado los procesos de activación alcalino-sulfáticos de una escoria granulada de alto horno española (Avilés, Ensidesa). Las disoluciones activantes utilizadas fueron: H₂O desionizada (como disolución de referencia), Ca(OH)₂ (3,5 · 10⁻³N), NaOH (1N), Na₂CO₃ (2N), CaSO₄ · 2H₂O (3,0 · 10⁻³N) a 25°C. Se ha comprobado la influencia de la naturaleza del catión de la disolución alcalina o sulfática sobre el proceso de activación de la escoria. Las disoluciones sódicas disminuyen el periodo de inducción, mientras que las disoluciones cálcicas lo incrementan.

También se determinó el grado de reacción de la escoria, así como la naturaleza de los distintos productos de reacción formados, en función de la naturaleza de la disolución activante.

SUMMARY

Alkaline-sulphate activation processes of a spanish granulated blast furnace slag (Avilés, Ensidesa) have been studied. Activator solutions used were: deionized water (as reference solution), Ca(OH)₂ (3,5 · 10⁻³ N), NaOH (1N), Na₂CO₃ (2N), CaSO₄ · 2H₂O (3,0 · 10⁻³ N) at 25°C. The influence of the nature of alkaline or sulphate solution cation on slag activation process was verified. Sodium solutions decrease the induction period while calcium solutions increase it.

Slag reaction degree was also determined, likewise the nature of the different reaction products formed as a function of the activator solution nature.

1. INTRODUCCIÓN

Los cementos y hormigones de escoria de alto horno activados alcalinamente, han sido y son objeto de estudio por parte de un gran número de investigadores (1-7). Estos cementos y hormigones se caracterizan por presentar una serie de ventajas frente a los cementos portland tradicionales como por ejemplo, más rápidas y mayores resistencias mecánicas, menor calor de hidratación, mejor impermeabilidad y comportamiento frente a la carbonatación, mayor resistencia a altas temperaturas, mayor resistencia al ataque químico, mayor resistencia de la interfase árido-matriz, mayor protección de las armaduras metálicas, resistencia bacteriológica y biocida, etc (8). No obstante estos

1. INTRODUCTION

Cements and concretes from alkaline activated blast furnace slag have been and they are extensively studied by a large number of authors (1-7). When compared to ordinary portland cement, these cements and concretes are characterized by their advantages, as higher and faster mechanical strengths, lower hydration heat, better impermeability and behaviour upon carbonation, better resistance to high temperatures, higher resistance to chemical attack and to aggregate-matrix interphase, greater protection to concrete reinforcement, biocide and bacteriological resistance, etc (8). Anyway, these cements and concretes have some disadvantages with respect to

cementos y hormigones también presentan algunas desventajas respecto a los portland tradicionales, tales como un fraguado más rápido, una mayor formación de microfisuras y variabilidad en las resistencias.

La producción de escorias de alto horno en España se sitúa alrededor de unos 5 millones de toneladas/año. De esta escoria sólo una pequeña parte (un 20%) se granula para ser utilizada como adición al cemento (dando lugar a los cementos denominados tipo II, III y V de acuerdo a la norma UNE-80 301 88). La mayor parte de la escoria queda almacenada cerca de las plantas siderúrgicas, creando importantes problemas de tipo ecológico.

La activación alcalina de escorias para la fabricación de cementos y hormigones, aparte de producir unos materiales con unas adecuadas características tecnológicas, tiene también un gran interés tanto desde el punto de vista económico como ecológico. Económicamente, la fabricación de cementos de escorias activadas alcalinamente presentan, frente al proceso de clinkerización del cemento portland, una reducción de hasta un 80% en los costes de producción. Ecológicamente, el beneficio es doble por un lado, se da salida a un subproducto industrial, cuyo almacenamiento crea serios problemas y por otro, se evita la destrucción de canteras naturales para obtener materias primas.

A pesar de los numerosos estudios realizados sobre la activación química de las escorias de alto horno, aún quedan muchas incógnitas por resolver. No hay un conocimiento suficiente sobre los mecanismos que controlan los procesos de activación alcalina de la escoria, ni sobre la naturaleza, propiedades y características de los productos finales. Así mismo, es preciso establecer la influencia que ejercen parámetros tales como: las características y composición de la escoria granulada de alto horno, la naturaleza y concentración del activador, las condiciones de curado, etc. sobre las propiedades que presentan los nuevos cementos y hormigones.

Hasta la fecha, no se había estudiado la activación alcalina de las escorias de alto horno españolas. De ahí, que se planteara como objetivo básico del presente trabajo establecer los procesos de activación de la escoria de alto horno granulada española (Avilés, Ensidesa) con diferentes disoluciones alcalinas y sulfáticas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó una escoria granulada de alto horno española procedente de la factoría de ENSIDESA (Avilés-Asturias). Dicha escoria se caracterizó química y mineralógicamente a través de diferentes métodos y técnicas instrumentales, difracción de rayos X (DRX),

ordinary portland cements, as faster setting, higher microcracks formation and strengths variation.

In Spain production of blast furnace slag is approximately 5 million tons/year. From this slag, only a small part (20%) is granulated for its use as cement addition (giving place to type I, III and V cements according to UNE norm 80 301 88). Most of the slag is stored near siderurgic plants, creating important ecological problems.

Slags alkaline activation for cement and concrete manufacturing, apart from producing materials with suitable technological properties, has great interest from the economical and ecological point of view. Economically, alkaline activated slag cements present a reduction in production costs up to 80% when considering portland cement clinkering process. Ecologically, the benefit is double, the reuse of an industrial subproduct, whose storing is a serious problem the avoidance of natural quarries destruction to obtain raw materials.

In spite of the large number of studies done about chemical activation of blast furnace slags, a lot of questions remained unsolved. There is not enough knowledge about mechanisms controlling slag alkaline activation or the final products properties and nature. Likewise, it is necessary to establish the influence of some parameters like characteristics and composition of granulated blast furnace slag, activator nature and concentration, curing conditions, etc. on the properties of the new cements and concretes.

Until now, spanish slags alkaline activation have not been studied. So, the establishment of the alkaline activation processes of a spanish slag from Avilés (Ensidesa) with different alkaline and sulphate solutions was the basic objective of this work.

2. EXPERIMENTAL

A spanish granulated blast furnace slag from ENSIDESA factory (Avilés-Asturias) was used. That slag was chemically and mineralogically characterized through different methods and instrumental technics as X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared

espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG).

La escoria se molió hasta que se alcanzó una superficie específica del orden de 4.500 cm²/g.

En la Tabla I se muestran las disoluciones alcalinas y sulfáticas, así como los valores de pH, utilizadas como agentes activadores de la escoria.

spectroscopy (FTIR) and differential thermogravimetric and thermal analysis (DTA/TG).

The slag was ground until reaching an specific surface of 4.500 cm²/g.

In Table I, alkaline and sulphate solutions used as slag activators are shown, likewise their pH values.

Tabla I (Table I)

Disoluciones Activadoras
(Activators solutions)

Disolución activante <i>Activator solution</i>	Concentración <i>Concentration</i>	pH
H ₂ O desionizada <i>deionized H₂O</i>	---	7,1
Ca(OH) ₂	3,5 · 10 ⁻³ N	11,9
NaOH	1 N	13,4
Na ₂ CO ₃	2 N	11,7
CaSO ₄ ·2H ₂ O	3,0 · 10 ⁻³ N	8,2

Los procesos de activación de la escoria granulada de alto horno con las distintas disoluciones, fueron estudiadas por calorimetría de conducción. Esta técnica permite determinar el calor total desprendido en las reacciones de activación, así como la velocidad de evolución del calor liberado en función del tiempo. Se utilizó un calorímetro modelo J.F.K.. Se prepararon mezclas con una relación disolución activadora/escoria= 0,4, se fijó un tiempo máximo de reacción de 300 horas. Este estudio calorimétrico se realizó en condiciones isotermales a 25°C.

Para determinar el grado de reacción de la escoria con las distintas disoluciones activadoras, se prepararon unas mezclas con 100g de escoria en un litro de disolución activante. La mezcla se mantuvo en agitación mecánica durante 3 días. Se conservaron en recipientes de plástico herméticamente cerrados. Porciones de las muestras se extrajeron a los 7, 28 y 112 días de inmersión. Estas muestras fueron congeladas con acetona y alcohol etílico con el fin de parar las reacciones de activación.

Sobre estas muestras congeladas se procedió a determinar el grado de reacción a través de los dos siguientes métodos:

Granulated blast furnace slag activation processes with the different solutions were studied by conduction calorimetry. This technic provides the determination of total heat in activation reactions.

A J.F.K. calorimeter was used. Mixes with an activator solution/slag =0.4 ratio were prepared, a maximum reaction time of 300h was fixed. This calorimetric study was done under isothermal conditions of 25°C.

To determine reaction degree among the slag and the different activator solutions, mixes with 100g of slag in 1l activator solution were prepared. The mix was mechanically shaken during 3 days. They were maintained in sealed plastic flasks. Sample portions were removed at 7, 28 and 112 days. These samples were freezed with acetone and ethylic alcohol to stop activation reactions.

On these freezed samples, reaction degree was determined through the following methods:

1.- Determinación del porcentaje de escoria anhidra que permanece en las pastas, tras el tratamiento de las muestras con metanol ácido salicílico.

En este medio ácido se disuelven casi todos los productos de reacción formados, permaneciendo insoluble la escoria anhidra. Este tratamiento con metanol-ácido salicílico es el mismo que se emplea para la disolución parcial de los silicatos cálcicos y estudio de la fase líquida en el clínker del cemento portland (9).

2.- Determinación del porcentaje de agua químicamente combinada en las pastas, a través de análisis termogravimétricos (TG).

Las pérdidas de peso en % determinadas a partir de las curvas de TG en un rango de temperaturas de 25-600°C, se asocian al agua químicamente combinada de los productos de reacción formados. Las condiciones de obtención de las curvas de TG fueron:

Peso de la muestra 600 mg; registro de tres segmentos: 1º seg. calentamiento rápido de 25-95°C, 2º seg. temperatura constante a 95°C durante una hora, 3º seg. calentamiento de 95-1.050°C con una velocidad de 4°C/min y 250 mg de sensibilidad en la curva de TG.

Paralelamente se estudió la naturaleza de los distintos productos de reacción formados, en función del tipo de activador empleado y del tiempo de reacción. Para ello se utilizaron técnicas de caracterización mineralógica, tales como DRX, FTIR y microscopía electrónica de barrido acoplada a un sistema de análisis por espectroscopía de energía dispersivas de rayos X (EDX).

Se evaluó el comportamiento mecánico de morteros elaborados con escorias activadas con las distintas disoluciones. Para ello se prepararon probetas prismáticas de 1x1x6 cm. Se utilizó un árido de naturaleza silíceo con una riqueza del 99% en SiO₂. La relación árido/escoria fue de 2/1 y la de la disolución activante/escoria fue 0,35. El curado de las probetas se realizó a 25°C en una cámara de humedad relativa del 99%. Estas probetas se ensayaron a flexotracción y a compresión a los 7, 28 y 112 días.

Finalmente se realizó, sobre la superficie de fractura de algunas de las probetas ensayadas a 112 días, un estudio microestructural por microscopía electrónica de barrido y EDX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla II se muestra el análisis químico de la escoria granulada de los altos hornos de Avilés (España). Es una escoria básica con una relación C/S = 1,18.

1.- Determination of percentage of anhydrous slag remaining in the pastes after samples treatment with methanol-salicylic acid.

In this acid medium almost all the reaction products formed are dissolved, except for the anhydrous slag that remains insoluble. This treatment with methanol-salicylic acid is the same employed for the partial dissolution of calcium silicates and liquid phase study in portland cement clinker (9).

2.- Determination of chemically combined water percentage in the pastes, through thermogravimetric analyses (TG).

The weight losses in % determined from TG curves in a temperature range of 25-600°C, are associated to chemically combined water of reaction products formed. Conditions for obtaining of TG curves were:

Sample weight 600 mg; three segment registration: 1º seg. fast heating of 25-95°C, 2º seg. constant temperature at 95°C during 1 hour, 3º seg. heating at 95-1.050°C with rate 4°C/min and 250 mg TG curve sensitivity.

Paralelly, the nature of the different reaction products formed was studied, as a function of activator used and reaction time. For this purpose, technics of mineralogical characterization were used as XRD, FTIR and scanning electron microscopy with an analytical system of X-ray dispersive energies spectroscopy.

The mechanical behaviour of mortars elaborated with slags activated with the different solutions was evaluated. Prismatic specimens of 1x1x6 cm were prepared. The aggregate used was a siliceous one with 99% SiO₂. The aggregate/slag ratio was 2/1 and the activator solution /slag relation was 0.35. The specimens curing was carried out at 25°C in a chamber with 99% relative humidity. These specimens were flexural and compressive tested at 7, 28 and 112 days.

Finally, on the fracture surface of some of the specimens tested at 112 days, a microstructural study was done by scanning electron microscopy and EDX.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In Table II, slag chemical analysis is shown. This is an alkaline slag with C/S ratio 1.18 from Avilés blast furnaces (Spain).

Tabla II (Table II)

Composición química (en %) de la escoria granulada de alto horno española (Avilés)
(% Chemical composition of spanish blast furnace slag (Avilés))

H ₂ O Comb	CO ₂	RI*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
0,10	1,23	0,14	36,10	11,22	0,49	42,80	8,40	0.00

* RI: Residuo insoluble (*insoluble residue*)

Del estudio mineralógico realizado se ha comprobado que esta escoria presenta un contenido en fase vítrea del 98-99%. Se observa, del análisis realizado por ATD/TG, que la escoria experimenta una recristalización alrededor de 850°C. Esta escoria recristalizada está constituida mayoritariamente por una melilita (disolución sólida de gelenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) y akermanita ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)). A través del estudio realizado por FTIR sobre las bandas de absorción de los enlaces de Al-O y Mg-O del espectro de IR de la escoria recristalizada y teniendo en cuenta los trabajos realizados por Tarte (10), se pudo concluir que la escoria objeto de estudio, estaba constituida por una melilita con una relación akermanita/ gelenita de 1/1.

3.1. Estudios Calorimétricos

En la Figura 1 se muestra el calor total desprendido en kJ/kg, después de 300 horas de reacción, por la activación de la escoria con los distintos agentes activantes utilizados.

Del análisis de esa figura se deduce que la reacción entre la escoria y el agua desionizada es la que produce a las 300 horas de ensayo la menor liberación de calor (36,8 kJ/kg). A continuación son las mezclas de escoria con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($3,5 \cdot 10^{-3}\text{N}$) y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3,0 \cdot 10^{-3}\text{N}$) las que desprenden calores bajos de reacción, concretamente, 50,89 y 73,47 kJ/kg respectivamente. La mayor liberación de calor se produce como consecuencia de la activación de la escoria con NaOH (1N) y Na_2CO_3 (2N), y muy especialmente con esta última. Los valores obtenidos en estas mezclas son 94,02 en la activación con NaOH y 121,35 kJ/kg con Na_2CO_3 .

Como consecuencia de la interacción entre la escoria y la disolución alcalina se produce inicialmente la disolución parcial de la escoria por la rotura de los enlaces Ca-O, Si-O, Al-O y Mg-O de la misma. Posteriormente, cuando los iones presentes en

From the mineralogical study done, it has been verified the slag glassy phase content of 98-99%. It is observed, from the DTA/TG study, that the slag undergoes a recrystallization about 850°C. This recrystallized slag is constituted mainly by a melilite (solid solution of gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) and akermanite ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)). Through the FTIR study on the absorption bands of Al-O and Mg-O bonds of the IR spectrum of the recrystallized slag and taking into account the works of Tarte (10), it could be concluded that the studied slag was constituted by melilite with akermanite/gehlenite ratio of 1/1.

3.1. Calorimetry Studies

In Figure 1 it is shown the total heat in kJ/kg, after 300 hours, released in the slag activation with the different activators used.

From this figure analysis, it is deduced that reaction between the slag and deionized water produces the lowest heat release at 300 hours (36.8 kJ/kg). Next, the mixes of slag with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($3.5 \cdot 10^{-3}\text{N}$) and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3.0 \cdot 10^{-3}\text{N}$) release low reaction heats, definite, 50.89 and 73.47 kJ/kg respectively. The highest heat release is produced in the slag activation with NaOH (1N) and Na_2CO_3 (2N) and specially with the latter. The values obtained in these mixes are 94.02 kJ/kg with the NaOH activation and 121.35 kJ/kg with Na_2CO_3 .

As a consequence of slag interaction with the alkaline solution, initially it is produced slag partial dissolution because of the breaking of Ca-O, Si-O, Al-O and Mg-O bonds. Afterwards, when the ions in solution reach their saturation concentrations, the condensation and

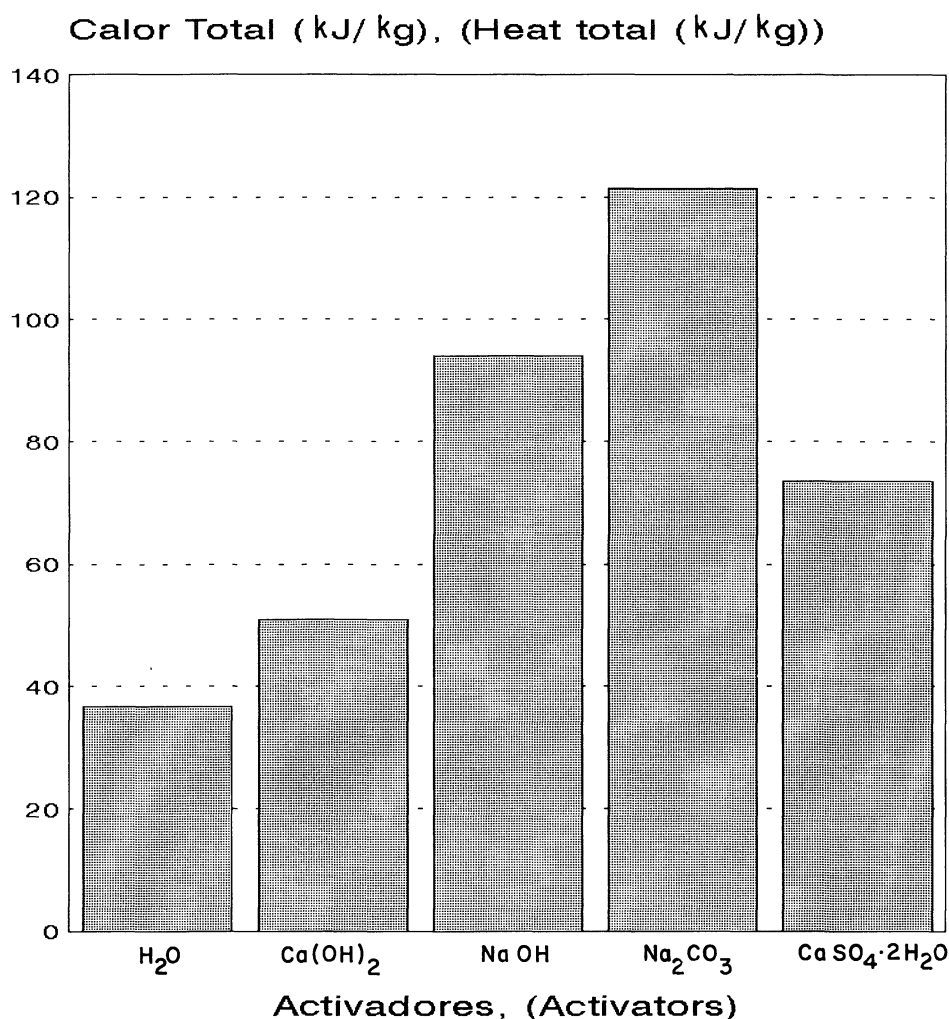


Fig. 1.- Calor total de reacción.
Fig. 1.- Heat total reaction.

disolución alcanzan sus concentraciones de saturación se produce la condensación y precipitación de los distintos productos de reacción. Ambos procesos, disolución inicial de la escoria y precipitación de los productos de reacción, son exotérmicos, es decir, van acompañados de un desprendimiento de calor. De los datos anteriormente expuestos sobre el calor liberado en la reacción, se deduce que las disoluciones activadoras de NaOH y Na₂CO₃, son las que provocan la mayor disolución y reacción de la escoria.

Sin embargo, es necesario indicar que los valores de calor total no deben ser tomados, al menos en este caso, como una medida exacta del grado de reacción de la escoria. Esto es debido a que como consecuencia de las reacciones de la escoria con las distintas disoluciones activadoras se forman distintos productos de reacción, que poseen diferente estabilidad química y termodinámica.

En la Figura 2 se muestran las curvas de velocidad de evolución del calor liberado en función del tiempo, para las distintas disoluciones activantes.

precipitation of the different reaction products is produced. Both processes, initial slag dissolution and reaction products precipitation are exothermic processes, so there is a heat release. From the cited data about the heat release, it is deduced that NaOH and Na₂CO₃ activator solutions are those provoking the highest slag dissolution and reaction.

However, it is necessary to indicate that total heat values have not to be considered, at least in this case, as an accurate measure of slag reaction degree. This is due to the formation of different reaction products of different chemical and thermodynamical stability according to the activator solution used.

In Figure 2, heat evolution rate curves as a function of time are shown for the different activator solutions.

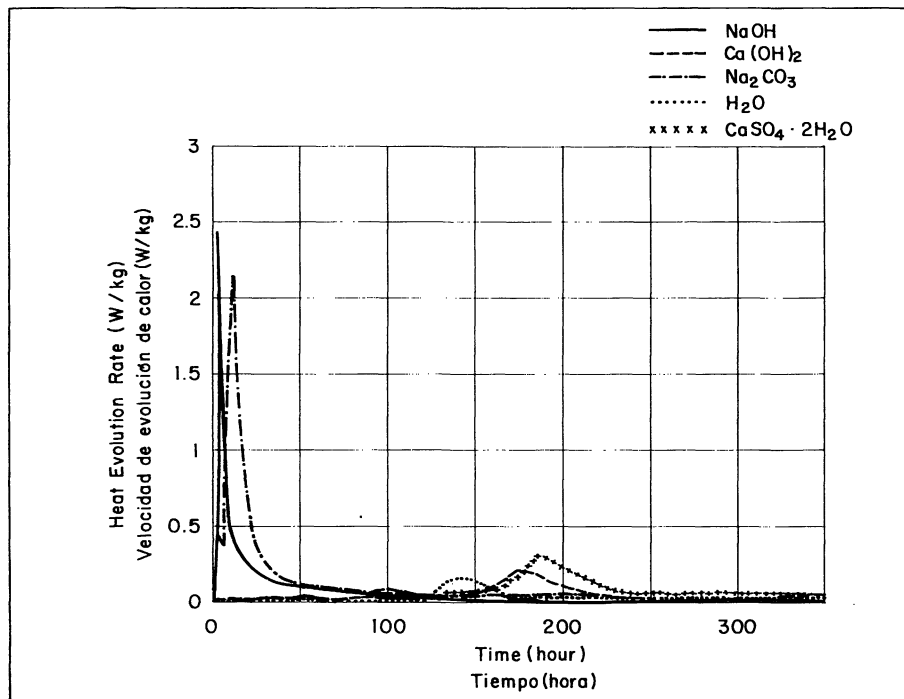


Fig. 2.- Curvas de velocidad de evolución de calor.
Fig. 2.- Heat evolution rate curves.

En todas las curvas aparece una única señal de máxima velocidad de evolución de calor. El tiempo en el que aparece esa señal, así como su forma e intensidad, varían dependiendo de la naturaleza de la disolución activante.

Con la disolución de NaOH (1N) se produce una señal muy intensa y aguda a tiempos muy cortos, hacia las 3 horas de reacción. Con Na₂CO₃ (2N) aparece esa señal, también muy aguda, pero de menor intensidad y hacia las 12 horas. Con H₂O el máximo de la señal aparece a las 55 horas de reacción; en este caso la señal es de baja intensidad y gran anchura. Finalmente, cuando la escoria está activada con Ca(OH)₂ (3,5 · 10⁻³N) y CaSO₄·2H₂O (3,0 · 10⁻³N) se obtienen señales a tiempos muy largos, a las 175 y 188 horas, respectivamente. Esas señales son anchas y de baja intensidad.

El mecanismo de activación de las escorias de alto horno se puede describir a través de las siguientes etapas: inicial, inducción, aceleración, deceleración y finalización (11).

La **etapa inicial** es un proceso muy rápido que corresponde a la disolución de los bordes de grano de la escoria, seguido de una primera precipitación de productos de reacción. Este proceso como ya se ha indicado anteriormente va acompañado de un desprendimiento de calor, que se manifiesta en la curva de velocidad de evolución de calor por una señal térmica. Esta señal se suele producir en los primeros

In all curves there is an unique maximum heat evolution rate signal. The time at which the signal appears, likewise its shape and intensity vary depending on the activator solution nature.

With NaOH solution (1N), a sharp and intense signal is produced early, approximately at 3 hours reaction. With Na₂CO₃ (2N), this signal appears also sharp, but less intense about 12 hours. With H₂O, the maximum signal appears at 55 hours reaction; in this case, the signal is little intense and very broad. Finally, when slag is activated with Ca(OH)₂ (3,5 · 10⁻³ N) and CaSO₄·2H₂O (3,0 · 10⁻³ N) long time signals are obtained, at 175 and 188 hours respectively. These signals are broad and little intense.

Slag activation mechanism can be described through the following steps: initial, induction, acceleration, deceleration and final (11).

*The **initial step** is a fast process corresponding to slag grain boundaries dissolution, followed by a first precipitation of reaction products. This process, as it has been indicated, is accompanied by a heat liberation translated in a thermal signal in the maximum rate curve. This signal used to be produced*

minutos de la reacción (12). En el presente trabajo esta señal no fue nunca detectada, ya que sólo se registraron datos con fiabilidad a partir de la 1/2 hora de funcionamiento del calorímetro.

Los productos de hidratación inicialmente formados, recubren el grano de escoria creando una capa semiprotectora que impide que la reacción transcurra a una velocidad conveniente. Tiene lugar un período lento, **etapa de inducción**, en el cual se va produciendo la disolución de la escoria. Este período de inducción se corresponde con el tiempo transcurrido entre la primera y la segunda señal de máxima velocidad de evolución de calor. Según algunos autores (5) la duración de esta etapa de inducción depende del pH de la disolución activante.

Cuando los componentes estructurales de la escoria, principalmente los iones $(\text{SiO}_4)^{2-}$ y Ca^{2+} alcanzan el grado de saturación, condensan y precipitan, dando lugar a la formación masiva de productos de reacción. Esta etapa se denomina de **aceleración**. La formación y precipitación masiva de productos de reacción es un proceso muy energético que da lugar a la segunda señal en las curvas de evolución de calor. Esta señal es la que aparece en las curvas calorimétricas del presente trabajo.

Cuando las reacciones entre la escoria y la disolución activante se van consumiendo se producen las **etapas de deceleración y finalización**.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir que el alargamiento o acortamiento del período de inducción depende de la naturaleza de la disolución activadora, y de manera especial de la especie catiónica de la misma; no encontrándose una relación directa entre el pH inicial de dicha disolución y la duración de ese período de inducción. Así, tomando como referencia la escoria activada con agua desionizada, se ha encontrado que cuando las disoluciones son de NaOH y Na_2CO_3 se produce un acortamiento del período de inducción y se les puede denominar aceleradoras del período de inducción. Mientras que si las disoluciones son de naturaleza cálcica, es decir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se produce un alargamiento de dicho período, denominándose a estas disoluciones retardadoras del período de inducción. El efecto retardador de estas disoluciones se asocia a la presencia del ión Ca^{2+} en la disolución activante que retrasa la disolución de la escoria por efecto de "ión común".

Por otra parte, las disoluciones activadoras de naturaleza sódica dan lugar a señales térmicas, asociadas a la precipitación masiva de productos de reacción, mucho más agudas e intensas que las

in the reaction first minutes (12). In the present work this signal was never detected, because data registered is reliable only from 1/2 hour of calorimeter running.

*Hydration products formed initially surround slag grain creating a semiprotector film impeding the reaction evolution at a convenient rate. A slow period takes place, called **induction step**, in which slag dissolution occurs. This induction period correspond with the time between the first and second signals of maximum heat evolution. According to some authors (5) the duration of this induction step depends on the activator solution pH.*

*When slag structural components, mainly $(\text{SiO}_4)^{2-}$ and Ca^{2+} ions, reach saturation, they condense and precipitate giving place to reaction products massive formation. This step is called **acceleration**. Massive formation and precipitation of reaction products is a very energetic process that gives place to the second signal in heat evolution curves. This signal is the one appearing in calorimetric curves of the present work.*

*As reactions between slag and activator solution go through, **deceleration and final steps** are produced.*

Results obtained in this work lead to conclude that whether induction period become lengthened or shortened depends on activator solution nature and, mainly on its cationic specie; there is not a clear relation between initial solution pH and induction period duration. So, taking as a reference the slag activated with deionized water, it has been found that when NaOH and Na_2CO_3 solutions are used a shortage of induction period is produced and these solutions can be called induction period accelerators. While if the solutions used are of calcium nature, this is $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an enlargement of induction period is produced, denominating these solutions induction period retarders. The retarding effect is associated with Ca^{2+} presence in activator solution the retards slag activation by common ion effect.

In other hand, activator solutions of sodium nature give place to thermal signals associated with the massive precipitation of reaction products, much more sharp and intense than those corresponding to

correspondientes a las disoluciones activadoras de naturaleza cálcica (ver figura 2). Esa mayor intensidad se asocia a una reacción casi completa de la escoria y a una elevada formación de productos de reacción.

3.2. Grado de Reacción de la Escoria

El grado de reacción de la escoria se determinó a través de dos métodos diferentes:

- Porcentaje de escoria que permanece sin reaccionar, tras el tratamiento de las muestras con una disolución de metanol-ácido salicílico.
- Porcentaje de agua químicamente combinada en los productos de reacción formados, a través de las curvas termogravimétricas (TG).

3.2.1. Determinación del porcentaje de escoria que permanece sin reaccionar

En la Figura 3 se muestran los porcentajes expresados en % en peso de escoria sin reaccionar a 7, 28 y 112 días de reacción con las distintas disoluciones activantes.

A medida que aumenta el tiempo de reacción el porcentaje de escoria que queda sin reaccionar disminuye, independientemente de la naturaleza de las disoluciones activadoras. Los residuos más bajos se obtienen al activar la escoria con la disolución de NaOH (1N); así, a los 112 días de reacción, la proporción de escoria que permanece sin reaccionar es únicamente de un 2,65% en peso.

Los residuos obtenidos en las muestras de escoria activadas con Na_2CO_3 (2N) son, a todas las edades de estudio, anormalmente elevados.

3.2.2. Determinación del porcentaje de agua químicamente combinada asociada a los productos de reacción formados

En la Figura 4 se muestran los porcentajes de pérdidas en peso determinados a partir de las curvas de TG, a las distintas edades de estudio y con las diferentes disoluciones activadoras.

De esta figura se desprende que a medida que aumenta el tiempo de reacción se incrementan las pérdidas en peso asociadas al agua químicamente combinada, es decir, aumenta la cantidad de productos de reacción formados como consecuencia de los procesos de activación. Las mayores pérdidas las presentan las pastas de escoria activadas con NaOH (1N), seguidas de las activadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y agua

activator solutions of calcium nature (see Figure 2). This mayor intensity is associated with an almost complete reaction of slag and to a high reaction products formation.

3.2. Slag Reaction Degree

The slag reaction degree was determined through two different methods:

- Slag percentage remaining unreacted, after the samples treatment with methanol-salicylic acid solution.
- Chemically combined water percentage in reaction products formed, through thermogravimetric curves (TG).

3.2.1. Determination of unreacted slag percentage

In Figure 3, slag percentage as unreacted slag weight at 7, 28 and 112 reaction days with the different activation solutions are shown.

As reaction time increases, unreacted slag percentage decreases not depending on activator solutions nature. The smallest residues are obtained when NaOH solution activates the slag; so, at 112 days reaction, slag proportion remaining unreacted is only 2,65% wt.. The residues obtained in slag samples activated with Na_2CO_3 (2N) are abnormally high at all ages.

3.2.2. Determination of chemically combined water associated with reaction products formed

In Figure 4, weight losses percentages are shown. They were determined from TG curves, at the studied ages and with the different activator solutions.

From this Figure it can be deduced that as the reaction time increases, weight losses associated to chemically combined water increase, this is, the amount of reaction products formed as a consequence of activation processes increases. The highest losses are those of the pastes activated with NaOH (1N), followed by the ones activated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and deionized water. The pastes of slag activated with

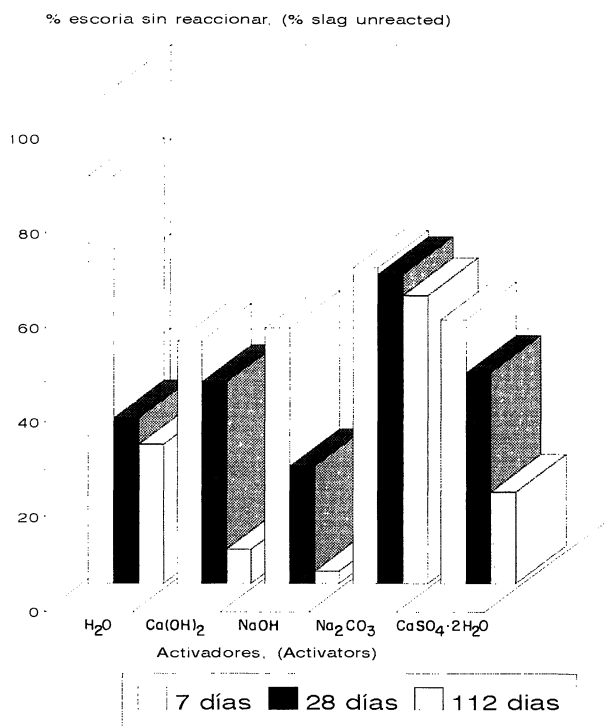


Fig. 3.- Grado de reacción de la escoria.
Fig. 3.- Degree of slag reaction.

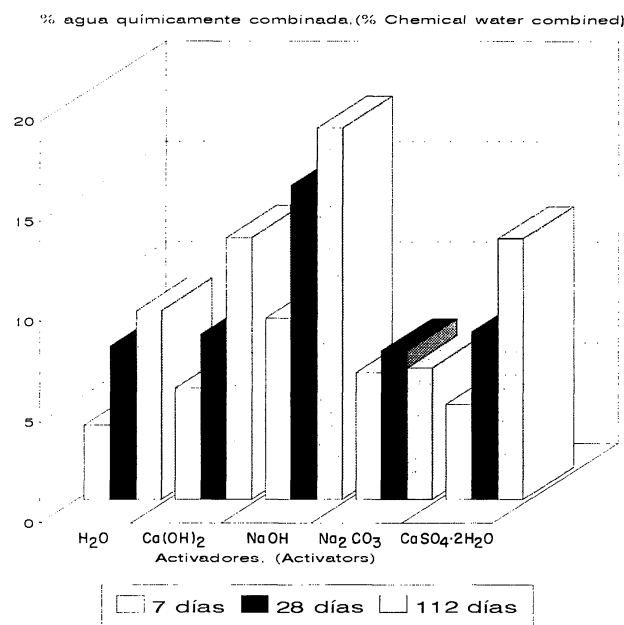
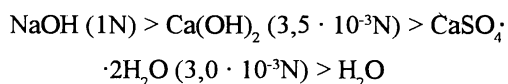


Fig. 4.- Grado de reacción de la escoria.
Fig. 4.- Degree of slag reaction.

desionizada. Las pastas de escorias activadas con la disolución de Na₂CO₃ (2N) tienen, a todas las edades de estudio, unas pérdidas de peso anormalmente bajas.

Comparando los resultados obtenidos por ambos métodos (Figuras 3 y 4) se observa que hay una relación inversa entre el % de escoria que permanece sin reaccionar y el % de agua químicamente combinada; siendo, por lo tanto, resultados complementarios.

Analizando estos resultados se deduce que la escoria activada con NaOH 1N es la que presenta una menor cantidad de escoria sin reaccionar para todas las edades. Esto se corresponde con los valores más altos en % de agua químicamente combinada. Lo cual confirma el hecho de que el NaOH es el activador más efectivo de los utilizados en dicho trabajo y que provoca la mayor disolución de la escoria. En función del grado de reacción de la escoria se puede establecer para las disoluciones activadoras un orden de mayor a menor capacidad reactiva. Dicho orden sería.

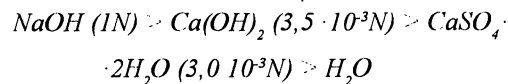


La disolución de Na₂CO₃ (2N) no está contemplada en ese orden, dado el carácter anómalo exhibido, ya que se obtienen residuos muy elevados de escoria anhidra y bajas pérdidas de peso debidas al agua químicamente combinada en los productos de reacción. Estos

Na₂CO₃ (2N) have abnormally low weight losses, at all ages studied.

Comparing results obtained through both methods (Figures 3 and 4) an inverse relation between unreacted slag % and chemically combined water % is observed. Both results are complementary.

Analyzing these results, it is deduced that NaOH 1N activated slag is that presenting a minor amount of unreacted slag for all ages. This corresponds with the higher chemically combined water values confirming that NaOH is the most effective activator from those used in the present work that also provokes a higher slag dissolution. As a function of slag reaction degree, a reactive capacity sequence (major to minor) can be established for the activator solutions. Such a sequence would be:



Na₂CO₃ solution (2N) is not in this sequence because its abnormal behaviour. High anhydrous slag residues and low weight losses of chemically combined water in reaction products are obtained. These results are contradictory with those obtained through conduction

resultados son contradictorios con los obtenidos a través de calorimetría de conducción. Esto se puede interpretar, que como consecuencia de la activación de la escoria con Na_2CO_3 (2N), se forman unos productos de hidratación de alta estabilidad química, no solubles en la disolución de metanol-ácido salicílico, que justifican los altos valores de residuos obtenidos.

3.3. Naturaleza de los Productos de Reacción

En la Tabla III se resumen los distintos productos de reacción encontrados al analizar las pastas activadas por DRX y FTIR.

El principal producto de reacción es un silicato cálcico hidratado tipo gel C-S-H. Este hidrato presenta una

calorimeter. This could be interpreted as the formation of high chemical stability hydration products when the slag is activated with Na_2CO_3 (2N). These products are not soluble in methanol-salicylic solution and this is the reason for the high residues obtained.

3.3. Reaction Products Nature

In Table III, the different reaction products found analyzing activated pastes by XRD and FTIR are summarize.

The main reaction product is hydrated calcium silicate of the C-S-H gel type. This hydrate presents a higher

Tabla III (Table III)

Naturaleza de los productos de reaccion
(Nature of reaction products)

H_2O	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($3,5 \cdot 10^{-3}\text{N}$)	NaOH (1N)	Na_2CO_3 (2N)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3,0 \cdot 10^{-3}\text{N}$)
Gel C-S-H Calcita Calcite	Gel C-S-H Calcita Calcite Vaterita Vaterite $\text{C}_8\text{A}_2\text{cH}_{24}$	Gel C-S-H Calcita Calcite Hidrotalcita Hydrotalcite $\text{C}_4\text{AcH}_{11}$ $\text{C}_8\text{A}_2\text{cH}_{24}$	Gel C-S-H Calcita Calcite Aragonito Aragonite Na_2CO_3	Gel C-S-H Calcita Calcite Aragonito Aragonite Ettringita Ettringite

C = CaO; A = Al_2O_3 ; c = CO_2 ; H = H_2O

mayor ordenación estructural que el que se encuentra en una pasta de cemento portland, ya que es fácilmente detectable por DRX, a través de las líneas de difracción situadas en 12,50; 2,80; 1,83 Å. Sin embargo, existen diferencias en torno a la cantidad y composición de esa fase gel dependiendo de la naturaleza de la disolución activadora.

En las pastas de escoria activadas con NaOH (1N) se forma la mayor cantidad de gel C-S-H (como lo confirman los resultados del % de agua químicamente combinada), así mismo es el que presenta la mayor ordenación estructural.

El estudio microestructural realizado por microscopía electrónica de barrido y EDX, sobre la superficie de fractura de los morteros de escoria activada ha permitido conocer las relaciones CaO/SiO_2 en los distintos geles C-S-H formados. En la Tabla IV se presentan los resultados obtenidos.

structural order than that in portland cement paste, because it is easily detectable by XRD through 12,50; 2,80 and 1,83 Å diffraction lines. However, there are differences about composition and amount of this gel phase depending on activator solution nature.

In slag pastes activated with NaOH (1N), the highest C-S-H gel amount is formed (as it is confirmed by chemically combined water results), likewise, it is the one presenting the highest structural order.

The scanning electron microscopy and EDX microstructural study done on the fracture surfaces of activated slag mortars provides the knowledge about CaO/SiO_2 ratios in the different C-S-H gels formed. The results obtained are shown in Table IV.

Tabla IV (Table IV)
Relación CaO/SiO₂ en los geles C-S-H
(CaO/SiO₂ ratio in C-S-H gels)

Relación CaO/SiO ₂ en el gel C-S-H (CaO/SiO ₂) ratio in C-S-H gel)	AGENTES ACTIVANTES (ACTIVATOR AGENTS)				
	H ₂ O	Ca(OH) ₂ (3,5 · 10 ⁻³ N)	NaOH (1N)	Na ₂ CO ₃ (2N)	CaSO ₄ ·2H ₂ O (3,0 · 10 ⁻³ N)
	1,12	0,95	0,55-0,98	1,03	1,32

Esa relación es, en todos los casos, menor que la que existe en el gel C-S-H que se forma en las pastas del cemento portland. Ese empobrecimiento en calcio produce una mayor polimerización de los silicatos, lo que justifica la relativa elevada cristalinidad encontrada en los citados geles. El gel C-S-H formado al activar la escoria con NaOH (1N) presenta la menor relación CaO/SiO₂ y la mayor ordenación estructural.

Otros productos de reacción que también aparecen en las pastas de escoria activadas son los carbonatos cálcicos (ver Tabla III). Estos carbonatos aparecen, principalmente, en forma de calcita, aunque en ocasiones también se detectó la presencia de aragonito y vaterita. En las pastas de escoria activadas con Na₂CO₃ (2N) se forma una cantidad elevada de carbonatos, muy superior a la existente en las restantes pastas. Esa elevada formación de carbonatos se debe a que los iones carbonato presentes en la disolución activante reaccionan con los iones Ca²⁺ de la escoria formando carbonato cálcico, que es un compuesto termodinámicamente muy estable (AH_f = -1.206,9 kJ/mol). Este carbonato cálcico es insoluble en la disolución metanol-ácido salicílico, de ahí que se obtuvieran elevados residuos de escoria sin reaccionar (ver Figura 3). Así mismo, la formación masiva de carbonatos cálcicos hace que disminuya la cantidad de iones Ca²⁺ disponibles para la formación de silicato cálcico hidratado tipo gel C-S-H, lo que justifica los valores relativamente bajos de agua químicamente combinada en los productos de reacción (ver Figura 4). La gran estabilidad de los carbonatos justifica también los elevados calores liberados durante la activación de la escoria con Na₂CO₃ (2N) (ver Figura 1).

En las pastas activadas con NaOH (1N) se detectó la formación de dos carboaluminatos cálcicos hidratados (C₄AcH₁₁ y C₈A₂cH₂₄). También se forma hidrotalcita (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O), esta fase también aparece en cementos portland con escorias (14). Con Ca(OH)₂ se forma C₈A₂cH₂₄. Con CaSO₄·2H₂O se detectó la formación de ettringita (C₃A·3CaSO₄·32H₂O) a partir de los 28 días de hidratación.

That ratio is always lower than the one in C-S-H gel from portland cement pastes. This calcium decrease produces more silicate polymerization, so the relatively high crystallinity of these gels. The C-S-H gel formed when activating slag with NaOH (1N) has the lowest CaO/SiO₂ ratio and the highest structural order.

Other reaction products also appearing in slag activated pastes are calcium carbonates (see Table III). These carbonates appear, mainly in calcite form, although aragonite and vaterite presence was also detected in some case. In slag pastes activated with Na₂CO₃ (2N) a high carbonates amount is formed, very superior to that of the other pastes. This high carbonates formation is due to the reaction of carbonate ions with slag Ca²⁺ ions forming calcium carbonate, a thermodynamically highly stable compound (AH_f = -1.206,9 kJ/mol). This calcium carbonate is insoluble in methanol-salicylic solution, hence the high residues of unreacted slag (see Figure 3). Likewise, massive formation of calcium carbonates decreases the amount of Ca²⁺ available for the formation of hydrated calcium silicate C-S-H gel type, hence the relatively low values of chemically combined water in reaction products (see Figure 4). The high carbonates stability justifies also the high heat release during slag activation with Na₂CO₃ (2N) (see Figure 1).

In pastes activated with NaOH (1N) the formation of two hydrated calcium carboaluminates was detected (C₄AcH₁₁ and C₈A₂cH₂₄). Also hydrotalcite is formed (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O), this phase appears also in portland cements and slags (14). C₈A₂cH₂₄ is formed with Ca(OH)₂. Ettringite (C₃A·3CaSO₄·32H₂O) formation was detected with CaSO₄·2H₂O since 28 days hydration.

A diferencia de otros autores (2,13,14), en este trabajo no se ha encontrado la formación de zeolitas alcalinas, ni la presencia de Ca(OH)_2 .

3.4. Resistencias Mecánicas

En las Figuras 5 y 6 se muestran las resistencias obtenidas (kp/cm^2), tanto a flexotracción como a compresión, a los 7, 28 y 112 días de ensayo.

Al aumentar el tiempo de activación se incrementan las resistencias desarrolladas por los morteros de escoria activada, siendo los morteros de escoria activada con NaOH (1N) y Na_2CO_3 (2N) los que dan lugar a las mayores resistencias, tanto a flexotracción como a compresión.

In the present work, no alkaline zeolite formation or Ca(OH)_2 presence has been found oppositely to other authors.

3.4. Mechanical Strengths

In Figures 5 and 6, the compressive and flexural strengths (kp/cm^2) obtained at 7, 28 and 112 days tested are shown.

When increasing activation time, the strengths developed by activated slag mortars are increased, being the mortars of slag activated with NaOH (1N) and Na_2CO_3 (2N), the ones giving place to higher flexural and compressive strengths.

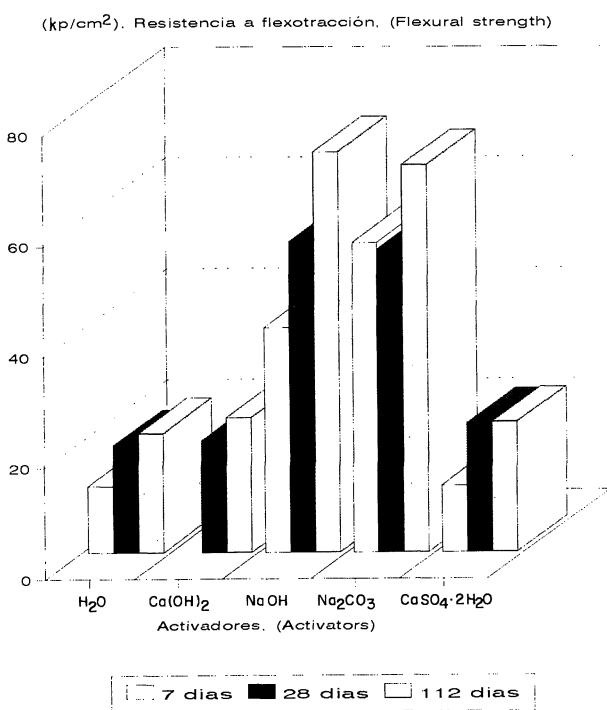


Fig. 5.- Resistencia a flexotracción.
Fig. 5.- Flexural strength.

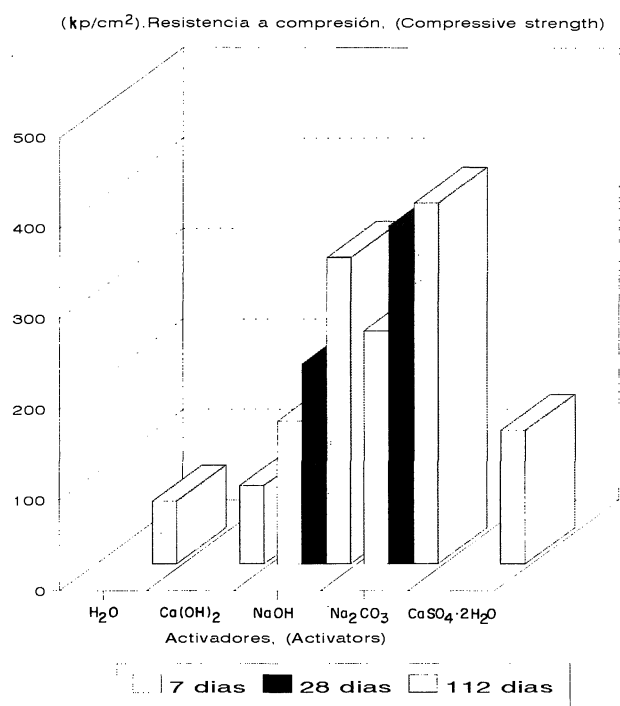


Fig. 6.- Resistencia a compresión.
Fig. 6.- Compressive strength.

El comportamiento cohesivo y resistente de los morteros de escorias activadas con NaOH (1N) se asocia principalmente a la presencia de una elevada cantidad de gel C-S-H en las pastas. En los morteros de escorias activadas con Na_2CO_3 (2N) ese buen comportamiento resistente se asocia no sólo a la presencia, aunque en menor cantidad que en las pastas anteriores, de gel C-S-H sino también a la coexistencia de ese gel con elevadas cantidades de carbonatos, dando lugar a la formación de un material compacto muy resistente.

The cohesive and resistant behaviour of mortars of slag activated with NaOH (1N) is mainly associated to the presence of a high amount of C-S-H gel in the pastes. In mortars of slag activated with Na_2CO_3 (2N), the good behaviour is associated not only to the presence of C-S-H gel although in minor amount than in the former pastes, but also to this gel coexistence with high carbonates amount, giving place to the formation of a compact material very strong.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer del trabajo realizado son:

1.- La escoria granulada de alto horno española (Avilés) es de naturaleza básica, con un contenido en fase vítrea del orden de 98-99%. Recristaliza a temperaturas próximas a los 850°C, formando una disolución sólida continua "melilita" de composición gelenita/akermanita 1/1.

2.- De los procesos de activación de la escoria con las distintas disoluciones activantes utilizadas y tomando como referencia la escoria activada con agua, se deduce que las reacciones de activación de la escoria dependen de la naturaleza del catión que forman la disolución activante.

2.1.- Al activar la escoria con disoluciones sódicas, NaOH (1N) y Na₂CO₃ (2N), se obtienen calores altos de reacción y elevadas intensidades de velocidad de evolución de calor. Así como una disminución en el período de inducción, con respecto al agua.

2.2.- Al activar la escoria con disoluciones cálcicas en bajas concentraciones, Ca(OH)₂ (3,5 · 10⁻³N) y CaSO₄ · 2H₂O (3,0 · 10⁻³N), se obtienen bajos calores de reacción y bajas intensidades de velocidad de evolución de calor. En este caso se produce un incremento en el período de inducción, asociado a la presencia en la disolución activante de iones Ca²⁺, que retrasan la disolución de la escoria por efecto del "ión común".

3.- El principal producto de hidratación que se forma, al activar alcalina y sulfáticamente las escorias de alto horno, es el silicato cálcico hidratado tipo gel C-S-H. Este gel presenta una mayor ordenación estructural que el que se encuentra en una pasta de cemento portland, ya que es claramente detectado por DRX. Las relaciones C/S en el gel formado varían en función de la naturaleza del activador.

4.- Al reaccionar la escoria con la disolución de Na₂CO₃ se forma, además del gel C-S-H, una gran cantidad de CaCO₃. El carbonato cálcico es un compuesto termodinámicamente muy estable e insoluble, que al coexistir con el gel dan lugar a un material con muy buenas características resistentes.

5.- Teniendo en cuenta todos los parámetros estudiado al activar la escoria de alto horno con las disoluciones activantes (calor desprendido, velocidad de evolución de calor y grado de reacción así, como la naturaleza de los productos de reacción y las resistencias desarrolladas en morteros de escoria), se puede establecer un orden, de

4. CONCLUSIONS

The main conclusions that can be extracted from the present work are the following:

1.- Spanish blast furnace granulated slag (Avilés) is of alkaline nature, with 98-99% glassy phase content. It recrystallizes at temperatures close to 850°C giving place to a continuous solid solution "melilita" of ghehlenite/akermanite 1/1 composition.

2.- From slag activation processes with the different activator solutions used and slag activated with water as reference, slag activation reaction depends on cation nature of the activator solution.

2.1. - When activating the slag with sodium solutions, NaOH (1N) and Na₂CO₃ (2N), high reaction heats and heat evolution rates are obtained. Also a decrease of induction period, with respect to water.

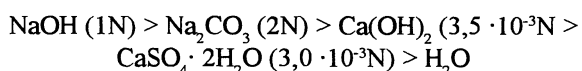
2.2. - When activating the slag with calcium solutions in low concentrations, Ca(OH)₂ (3,5 · 10⁻³ N) and CaSO₄ · 2H₂O (3,0 · 10⁻³ N), low reaction heats and heat evolution rates are obtained. In this case, an increase in induction period is produced associated to the presence in activator solution of Ca²⁺ ions that delay slag reaction by "common ion" effect.

3.- The main hydration product formed, when activating alkaline and sulphate the slag, is hydrated calcium silicate C-S-H gel type. This gel has a higher structural order than that found in portland cement paste, because it is clearly detected by XRD. C/S ratios in the gel vary as a function of activator nature.

4.- When the slag reacts with Na₂CO₃ (2N) solution, besides C-S-H gel, a great amount of CaCO₃ is formed. Calcium carbonate is a thermodynamically very stable compound and insoluble that, when coexisting with the gel, gives place to a material with very good mechanical characteristics.

5.- Taking into account all the parameters studied when activating blast furnace slag with the activator solutions (heat liberated, heat evolution rate and reaction degree, like reaction products nature and strengths developed in slag mortars), a sequence can be established (mayor to minor activator capacity) of

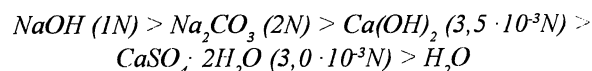
mayor a menor capacidad activadora, de las disoluciones empleadas en este estudio. Dicho orden es:



5. AGRADECIMIENTOS

Las autoras del presente trabajo desean agradecer a la Subdirección General de Promoción de la Investigación por la subvención concedida a través del Programa Sectorial de Promoción General del Conocimiento (PB94-0048), sin la cual no hubiera podido realizarse el presente trabajo.

solutions used for this study. Such a sequence is the following:



5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors of the present work wish to thank to Subdirección General de Promoción de la Investigación for funding this research through Programa Sectorial de Promoción General del Conocimiento (PB94-0048) which was necessary to the realization of the present study.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) PURDON, A.O. (1940): "The activation of alkalis on blastfurnace slag". J. Soc. Chem. Ind. 59, pp. 191-202.
- (2) GLUKHOVSKY, V.D.; ZAITSEV, Y.; PAKHOMOW, V. (1983): "Slag-Alkaline cements and concretes-structures, properties, technological and economical aspects of the use". Silic. Ind. 10, pp. 197-200.
- (3) ZHANG, Y. R.; XI, O. S.; YING, G. Q.M. (1983): "Structure and hydraulic of slags in the system CaO-MgO-SiO₂". Silic Ind. 1, pp. 3-6.
- (4) ISOZAKI, K.; IWAMOTO, S.; NAKAGAMA, K. (1986): "Some properties of alkali activated slag cement". VIII Intern. Congr. Chem. Cem. (Rio de Janeiro), 6, pp. 395-399.
- (5) ZHANG, Y. R.; YING, G. Q.; XI, O. S. (1988): "Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism". Silic. Ind. 3/4, pp.55-59.
- (6) WANG, S. (1991): "Review of recent research on alkali-activated concrete in China". Mag. Concr. Res. 43, N°154, pp. 29-35.
- (7) SHI, C.; WU, X.; TANG, M. (1993): "Research on alkali-activated cementitious systems in China: a review". Adv. Cem. Res. 5, N° 17, pp. 1-7.
- (8) PUERTAS, F. (1995): "Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual y prespectivas de futuro". Materiales de Construcción, N° 239, Vol. 45, pp. 53-64.
- (9) TRIVIÑO, F. (1971): "Aplicaciones del metodo de Takashima al estudio y separación de las fases aluminio ferríticas del clínker". Ion. Vol. XXXI, N° 364, pp. 628-630. Materiales de Construcción, N° 143.
- (10) TARTE, P. (1963): "Etude des silicates par spectrométrie infra-rouge". Soc Franc. Ceram. N° 58, pp. 13-33.
- (11) HUANHAI, Z.; XUEQUAN, W.; ZHONGZI, X.; MINGSHU, T. (1993): "Kinetic study on hydration of alkali-activated slag". Cem. Concr. Res. Vol. 23, N° 6, pp. 482-488.
- (12) SHI, C.; DAY, L.R. (1995): "A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements". Cement. and Concr. Res. Vol. 25, N° 6, pp. 1.333-1.346.
- (13) KRIVENKO, P.V. (1992): "Alkaline cements". IX Intern. Congr. Chem. Cem. (New Delhi), Vol. 4, pp. 482-488.
- (14) GLUKHOVSKY, V.D.; ROSTOVSKAJA, G.S.; RUMYNA, G.V. (1980): "High strength slag-alkaline cements". 7th Inter. Congr. Chem. Cem. (Paris), 3V, pp. 164-168.

* * *