



Euskal Herriko Unibertsitatea
Universidad del País Vasco
University of the Basque Country



Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Bilbao

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA
HIDRATACIÓN DE LA ESCORIA BLANCA
DE ACERÍA DE HEA: APLICACIÓN EN
PASTAS Y MORTEROS DE CEMENTO**

Autor

TAMARA HERRERO VAZQUEZ

Directores

Dr. José Tomás San José Lombera

Dr. Iñigo Javier Vegas Ramiro

Bilbao, Primavera 2015



*Cuidado con los miedos,
les encanta robar sueños...*

Autor desconocido

AGRADECIMIENTOS

Cuando una persona te dedica su tiempo, debemos hacernos conscientes del regalo que implica: ese tiempo no podrá recuperarlo. Por ello, en primer lugar, quisiera dedicar unas líneas de agradecimiento a todas las personas que han compartido su tiempo conmigo y han contribuido de una forma u otra a hacer realidad esta Tesis Doctoral, para no olvidar nunca que lo más bonito del éxito es compartirlo.

A todos mis profesores, del colegio José Etxegarai y del Instituto Uribarri, en Basauri, que me vieron crecer y asentaron las bases necesarias para estar donde estoy. De igual forma, a todos mis profesores, sin excepciones, de la Escuela de Ingeniería Técnica de Bilbao, de la escuela Superior de Ingenieros de Bilbao y del Máster de Ingeniería de Materiales Avanzados (ETSI). Gracias a tod@s, una grandísima parte de este trabajo os corresponde.

Mi más sincero agradecimiento al profesor Jesús Cuadrado (ETSI), por despertar en mí el interés en el mundo de la construcción con sus clases. Por toda su ayuda y simpatía, y por ser el precursor de la situación profesional en la que me encuentro.

A mis codirectores de Tesis, el Dr. José Tomás San José y el Dr. Iñigo J. Vegas. Tomás, gran profesor y mejor persona. No tengo líneas suficientes para agradecerte el apoyo incondicional, la fuerza, la presencia, los ánimos y la confianza depositada en mí. Sin ti, esto no hubiera sido posible. Iñigo, por tu profesionalidad, tu esfuerzo y compromiso. Asimismo, difícil trabajo este sin la supervisión, infinito conocimiento y consejos, del profesor Javier Jesús Gonzalez. Es un auténtico placer escucharte. A los tres, sinceramente GRACIAS.

A la Fundación Iñaki Goenaga (esta investigación fue cofinanciada por el Gobierno Vasco según el contrato IT781-13, grupo de investigación tipo A), Jesús Díez (Director del Área de Rehabilitación de TECNALIA), Dr. Javier García Jaca (Director del Área de Materiales de TECNALIA), así como al Dr. Javier Urreta, Director de la Unidad de Construcción de TECNALIA, por brindarme la oportunidad de formarme como investigadora y cumplir este reto.

Mi agradecimiento también a las empresas que han colaborado en el suministro de materiales: ARCELORMITTAL, en especial a Andrea Barceló por sus gestiones, y MORTEROS Y REVOCOS BIKAIN, muy especialmente a Igone Azkarate, por su amabilidad, trato, y desinteresada colaboración y disposición. Es genial encontrar personas así.

Quisiera extender mi agradecimiento a todos mis compañeros de rehabilitación, con los que inicié mi andadura en Tecnalia y en esta aventura que es mi Tesis: Bengo, Jorge Torres, Laura Perez, Iñaki Piñero, Leire Garmendia, Nerea Tárrago, Mikel Ezkerro, Rosa San Mateos, Pello Larrinaga, Josu Benito, Mainer Alzola, Silvia Urrea, Olatz Nicolás, Ainhoa Perez de Arrilucea, Izaskun Álvarez, Natalia Lasarte, Fran Barroso, Sergio Perez, Maria Zalbide y Estibaliz Valtierra; también a mis compañeros actuales de materiales: Alex Salvador, Eunáte Goiti, María Cano, Yolanda De Miguel, Edurne Erkizia, Oihana García, Amaia Lisbona, David García y

Agradecimientos

Jorge Sanchez; Gracias de igual modo a los profesionales y a las manos ejecutoras de los chicos de certificación: Félix Rodríguez, Javi Santamaría, Igor Ruiz y Carlos Gonzalez, y cómo no, a la gente de química: Aitor Zabalegui, José Antonio Nuñez e Iñigo Medel.

Mención especial a Idoia Arribas, por ser mucho más que una tutora cuando llegué aquí. Por tratarme siempre con cariño y ofrecerme tanta ayuda. Por su naturalidad. Te estaré siempre agradecida.

No me olvido de Juan José Gaitero (Jontxu), estupendo compañero de batallas y “mentor” en temas varios. Por tu facilidad en el trato, tu confianza, consejos y risas compartidas. Y por supuesto, a José Antonio Ibañez, para que jamás de los jamases cambie. Gracias por hacerme reír tantísimo, por ser diferente, por ser un profesional como la copa de un pino, y por enseñarme tantas cosas, tanto en el ámbito profesional como en el tecnológico. Tienes todo mi cariño.

A mis chicas de la “nano-cuadri”: Marta Díez, Marta Ocejo, Ana Miren Torre y muy especialmente Jone Lejonagoitia. Muchas veces nos encontramos en medio de la nada, y otras, en medio de la nada nos encontramos. Aparecisteis en el momento preciso, diluyendo penas y llenando los días de ilusión y risas.

Es bueno darse cuenta de que cada persona que te encuentras tiene un rol en tu vida. Algunos te ponen a prueba, otros te quieren, unos te dañan y otros te enseñan. Pero las realmente importantes son las que sacan lo mejor de uno mismo. Son esas personas poco comunes y extraordinarias que dejan huella en tu vida: Mainer Loroño, Naiara Franco, Ane Miren Eguizabal, Verónica de Prado, Zdenka Torre, Cynthia Fano, Anita Ferreira y una vez más Jone Lejonagoitia. Cuando todo se vuelve oscuro, aparecen las estrellas. Eternamente GRACIAS.

Por su infinito cariño y hacerme sentir siempre como en casa: a Carmen Egües, Berta Muñoz y Jokin Ugarte. Y como no... a Sara y Ane, por robarme el corazón.

Como dice un gran escritor y poeta: “Que alguien te haga sentir cosas sin ponerte un dedo encima, eso es admirable”. Por ello, con todo mi corazón: a Alberto Muñoz; por salpicar mis sueños y apoyarme en este reto, y en otros muchos, desde hace tantos años. Por ver en mí una victoria y una ganancia suficiente como para no tener que mirar atrás, y por demostrarme que todo hay que volver a intentarlo... y el amor no tiene por qué ser una excepción. Y es que, detrás de alguien que arriesga, hay alguien que ama. TE QUIERO.

Y por supuesto, dedico este trabajo a mis padres: Alex y Pili, lo más importante de mi vida; el motor de todo. Lo que soy y lo que tengo es por vosotros. Gracias por el cariño y la paciencia cuando las cosas no iban precisamente bien. Por esa fuente inagotable de besos, abrazos y risas. Por hacerme feliz, sujetarme siempre fuerte y quererme tanto. Soy infinitamente afortunada. OS QUIERO sin medida.

Por último, quiero hacer un agradecimiento muy especial a mis pies: por apoyarme en todo momento, y a mis brazos: que siempre han estado a mi lado.

RESUMEN DE LA TESIS

La ausencia de una alternativa de uso, técnica y económicamente viable para las escorias procedentes de la fase de afino o metalurgia secundaria (escorias blancas o LFS), ha provocado que el destino final de éstas sean los vertederos. Año tras año, el problema se agrava; planteando dificultades a las empresas generadoras, el medio ambiente y la sociedad en general.

La necesidad y preocupación de la ciudadanía por preservar los recursos naturales y la contaminación ambiental, junto con la cada vez más estricta normativa, son los principales precursores de la investigación y desarrollo de técnicas de reutilización y reciclado de subproductos industriales. En este contexto, surge la valorización de la escoria blanca como sustitución parcial, o incluso total, del árido o cemento natural, en la fabricación de morteros y hormigones.

Investigaciones y desarrollos previos avalan la escoria blanca como un material con altas expectativas para su empleo en la construcción. Sin embargo, para su normalización de uso en el mercado, se antoja necesaria una mayor investigación orientada a aclarar ciertas incertidumbres tecnológicas, asociadas al efecto de la escoria blanca en matrices cementicias. Especialmente destacable es el caso de los morteros de albañilería, tanto en términos de estudios físico-mecánicos, y aspectos microestructurales, como en lo que se refiere al comportamiento de estos morteros en referencia a su durabilidad. Adicionalmente, esta Tesis Doctoral pretende profundizar en los diferentes tipos de escoria blanca, su proceso de hidratación y expansión, amén de sus efectos toda vez que se halle integrada como un componente más de los morteros.

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral, es el de profundizar en la ciencia de los procesos de hidratación y expansión de las escorias blancas, y colaborar en la generación de conocimiento sobre las prestaciones mecánicas y de durabilidad de los morteros de albañilería elaborados con ellas. A tal fin, se articula un plan de trabajo en torno a cuatro capítulos experimentales, previo a uno introductorio de contexto del problema, los objetivos principales y estructura de la Tesis Doctoral, y otros dos finales de conclusiones y bibliografía asociada al documento de Tesis Doctoral, respectivamente.

En el primero, se caracterizan los materiales que forman los morteros: cemento (tipo I y II), escorias blancas LFS, arena caliza y filler calizo; determinando sus características morfológicas y físico-químicas. A este respecto, las escorias blancas

Resumen de la Tesis

están formadas básicamente, por óxidos de cal, silicio y aluminio, acompañadas de magnesio y hierro en menores proporciones.

En el segundo, se lleva a cabo la valorización y proceso de estabilización volumétrica de las escorias blancas. La aproximación tradicional de estabilización mediante regado, no arroja resultados positivos a este estudio, por lo que se tratan las escorias evitando su contacto con agua. Se estudia, además, su hidratación bajo condiciones controladas, al objeto de profundizar en los cambios mineralógicos asociados a las interacciones que se producen entre el CO₂ ambiental y el agua en la escoria y, por ende, en su expansión. Las fases mineralógicas, apuntan a expansiones ligadas a compuestos hidratados y/o carbonatados a costa de fases con aluminio, magnesio y/o calcio.

En el tercero, se analiza la influencia de la escoria blanca en las propiedades cementicias del material. Se diseñan pastas y morteros elaborados con sustituciones parciales (en peso) del 10% y 20% de cemento Portland por escoria blanca y por filler calizo de referencia. Se determinan las propiedades mecánicas en estado endurecido. La incorporación de escorias blancas a los morteros influye de la siguiente manera: mayor porcentaje de sustitución, mayores caídas de resistencias y mayor porosidad. La tipología de la escoria utilizada influye en las resistencias obtenidas.

Por último, en el cuarto capítulo, se abordan aspectos relativos a la durabilidad de los morteros fabricados, evaluando su efectividad ante eflorescencias y ciclos de humedad-sequedad. También se analiza la expansión de los morteros. La incorporación de escorias blancas a los morteros proporciona mejoras de resistencia, ante fenómenos de humedad-sequedad, y ofrece una respuesta similar al mortero de referencia, en cuanto a las eflorescencias se refiere. La expansión de la escoria blanca en la matriz cementicia, adecuadamente controlado, no tiene por qué suponer un inconveniente para su empleo en el mercado de los materiales de construcción.

A partir de todos los desarrollos abordados en la presente Tesis Doctoral, podría finalmente concluirse cómo en la fabricación de morteros, con sustituciones parciales de cemento por escoria blanca, se recomienda la incorporación de ésta en cantidades en torno al 10%.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1. CONTEXTO.....	1
1.2. PROBLEMÁTICA ASOCIADA	3
1.3. OBJETIVOS	7
1.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS	8
CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES: APROXIMACIÓN A LA INVESTIGACIÓN.....	11
2.1. EL SECTOR DE LA CONSTRUCCIÓN Y SU COYUNTURA.....	11
2.1.1 <i>Impactos del sector</i>	12
2.1.2 <i>Morteros en la edificación</i>	16
2.1.3 <i>Subproductos industriales en los morteros</i>	19
2.2. LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA.....	23
2.2.1 <i>Producción de acero en España</i>	23
2.2.2 <i>El proceso siderúrgico</i>	24
2.3. LAS ESCORIAS BLANCAS (LFS) Y SU PAPEL EN LA CONSTRUCCIÓN	30
2.3.1 <i>Tipologías de la escoria blanca (LFS)</i>	30
2.3.2 <i>Propiedades de la escoria blanca (LFS)</i>	34
2.3.3 <i>Aproximación tradicional al estudio de la inestabilidad de la escoria blanca</i>	51
2.3.4 <i>Análisis termogravimétrico y calorimétrico o térmico de las escorias blancas</i>	61
2.3.5 <i>Aplicaciones de la escoria blanca (LFS) en matrices cementicias</i>	67
2.4. CONCLUSIONES RELATIVAS A LOS ANTECEDENTES	79
CAPÍTULO 3.- MATERIALES: CARACTERIZACIÓN	81
3.1. INTRODUCCIÓN.....	81
3.2. ESCORIAS BLANCAS (LFS)	82
3.2.1 <i>Caracterización de la escoria blanca EB1</i>	82
3.2.2 <i>Caracterización de la escoria blanca EB2</i>	92
3.3. ARENA CALIZA.....	97
3.4. CEMENTO PÓRTLAND	101

3.4.1	<i>Cemento tipo I (CEMI)</i>	102
3.4.2	<i>Cemento tipo II (CEMII)</i>	105
3.5.	CONCLUSIONES RELATIVAS A LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES....	107
CAPÍTULO 4.- VALORIZACIÓN Y PROCESO DE ESTABILIZACIÓN DE ESCORIAS BLANCAS		109
4.1.	VALORIZACIÓN DE LFS	109
4.2.	PROCESO DE MADURACIÓN DE LFS VALORIZADA.....	110
4.3.	MADURACIÓN ACELERADA EN LABORATORIO DE LA ESCORIA BLANCA ..	117
4.4	HIDRATACIÓN CONTROLADA DE LFS.....	125
4.5	CONCLUSIONES RELATIVAS A LA VALORIZACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE LFS.....	134
CAPÍTULO 5.- ESTUDIO DE PASTAS Y MORTEROS DE CEMENTO ELABORADOS CON ESCORIAS BLANCAS		137
5.1.	INTRODUCCIÓN.....	137
5.2.	ACONDICIONAMIENTO DE LA ESCORIA PARA SU INCORPORACIÓN EN MATRICES CEMENTICIAS.....	138
5.3.	PASTAS DE CEMENTO ELABORADAS CON LFS	147
5.3.1	<i>Metodología experimental y dosificaciones</i>	147
5.3.2	<i>Sustituciones parciales de cemento</i>	151
5.4.	MORTEROS DE CEMENTO ELABORADOS CON LFS	176
5.4.1	<i>Metodología experimental y dosificaciones</i>	176
5.4.2	<i>Sustituciones parciales de cemento por LFS</i>	178
5.5.	CONCLUSIONES RELATIVAS A ELABORACIÓN DE PASTAS Y MORTEROS CON LFS	186
CAPÍTULO 6.- DURABILIDAD DE LOS MORTEROS ELABORADOS CON ESCORIAS BLANCAS		189
6.1.	INTRODUCCIÓN.....	189
6.2.	RETRACCIÓN DE MORTEROS CON LFS.....	191
6.2.1	<i>Metodología experimental</i>	191
6.2.2	<i>Resultados y análisis</i>	192
6.3.	CAPACIDAD DE EFLORECER DE MORTEROS CON LFS.....	193
6.3.1	<i>Metodología experimental</i>	194

6.3.2	<i>Resultados y análisis</i>	197
6.4.	DURABILIDAD ANTE CICLOS DE HUMEDAD-SEQUEDAD	203
6.4.1	<i>Metodología experimental</i>	204
6.4.2	<i>Resultados y análisis</i>	205
6.5.	CONCLUSIONES RELATIVAS A LA DURABILIDAD.....	223
CAPÍTULO 7.- CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURA.....		225
7.1.	INTRODUCCIÓN.....	225
7.2.	CONCLUSIONES	226
7.3.	LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURA.....	229
CAPÍTULO 18.- BIBLIOGRAFÍA		231

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de la industria siderúrgica en España.....	4
Figura 2. Variación porcentual de la construcción total en los países EUROCONSTRUCT	12
Figura 3. Previsión por países de la producción del sector construcción	13
Figura 4. Evolución de los distintos subsectores en el mercado Europeo	14
Figura 5. Evolución de los distintos subsectores en el mercado Español	15
Figura 6. Morteros de albañilería de diseño según su resistencia a compresión...18	
Figura 7. Peso relativo industria siderúrgica por Comunidades.....	24
Figura 8. Proceso siderúrgico general.....	25
Figura 9. Horno eléctrico de arco.....	26
Figura 10. Metalurgia secundaria en cuchara.....	27
Figura 11. Horno de cuchara.....	28
Figura 12. Volumen porcentual de residuos del acero	28
Figura 13. Proceso de fabricación de acero con hornos de EAF-LF	29
Figura 14. Escorias generadas en el proceso siderúrgico LD y HEA	30
Figura 15. LFS recién volcada.....	35
Figura 16. Interior de la LFS recién volcada.....	35
Figura 17. Morfología de la LFS en su estado final.....	36
Figura 18. LFS bajo la técnica SEM.....	37
Figura 19. LFS bajo la técnica SEM.....	37
Figura 20. Análisis granulométrico LFS.....	37
Figura 21. Partículas de tamaño grava de la LFS saturada en alúmina.....	38
Figura 22. Micrografía SEM de LFS saturada en alúmina. (a) morfología de las partículas de tamaño arena y polvo (b) partículas con su análisis elemental	39
Figura 23. Micrografía SEM de la textura superficial de las partículas de arena de la LFS saturada en alúmina.....	39
Figura 24. DRX LFS antes y después del enfriamiento rápido.....	44
Figura 25. SEM LFS. Fragmentos negros (1) de MgO en una matriz (2) con altos contenidos de Ca, Si y Al.....	44
Figura 26. SEM de LFS con contenido de solución sólida de (Fe,Mg,Mn)O.....	45
Figura 27. DRX LFS	47
Figura 28. DRX LFS	47

Lista de Figuras

Figura 29. DRX LFS.....	47
Figura 30. DRX LFS.....	47
Figura 31. DRX LFS	47
Figura 32. DRX LFS	47
Figura 33. DRX LFS	48
Figura 34. DRX LFS	48
Figura 35. DRX LFS según su finura.....	49
Figura 36. DRX LFS según su finura	50
Figura 37. Resultados del ensayo de expansión para la escoria blanca LFS	58
Figura 38. Potencial de expansión de LFS: (izq) tras 7 días de ensayo (dcha) tras 5400h de ensayo	58
Figura 39. Resultados del ensayo de expansión para la escoria blanca LFS	59
Figura 40. Curvas TG-DTA de tres tipos de escoria blanca tras su meteorización.....	62-63
Figura 41. Análisis TG-DTA de escoria blanca	65
Figura 42. Análisis TG-DSC de escoria blanca:escoria “A” antes y después (A_PE) al ensayo de expansión (izq) escoria “R” antes y después (R_PE) del ensayo de expansión (dcha).....	65
Figura 43. Análisis TG-DSC de escoria blanca: previa al ensayo de expansión (izq) después del ensayo de expansión (dcha).....	66
Figura 44. Análisis TG-DTA de escoria blanca para diferentes granulometrías.....	67
Figura 45. Apariencia de las muestras elaboradas con 100% LFS con diferentes finuras (100, 50 y 16 μm respectivamente) bajo condiciones de autoclave....	72
Figura 46. Resultados MIP para M-AC y M-AE.....	76
Figura 47. Resultados MIP para M-CC y M-CE.....	76
Figura 48. Resultados MIP para M-BC y M-BE	76
Figura 49. Resultados MIP para M-DC y M-DE.....	76
Figura 50. Mortero M-AC. Vista general de la fractura (izq), detalle de la fractura matricial (dcha).....	77
Figura 51. Mortero M-AE. Vista general de la fractura (izq), detalle de la fractura matricial (dcha).....	77
Figura 52. Cono de vertido de escoria caliente	83
Figura 53. Vehículo especial de transporte de escorias	83
Figura 54. Muestra de escoria blanca EB1.....	84
Figura 55. Curva de distribución granulométrica correspondiente a EB1	85

Figura 56. Difractograma correspondiente a EB1.....	88
Figura 57. Análisis térmico (TGA) de la muestra de escoria blanca EB1.....	90
Figura 58. Muestra de escoria blanca EB2 (escala en cm).....	93
Figura 59. Difractograma correspondiente a EB2.....	95
Figura 60. Análisis térmico (TGA) de la muestra de escoria blanca EB2.....	96
Figura 61. Muestra de arena caliza (escala en cm)	98
Figura 62. Distribución granulométrica de la arena caliza	98
Figura 63. Composición mineralógica de la arena caliza.....	101
Figura 64. Curva de distribución granulométrica correspondiente al CEM I 52,5R.....	104
Figura 65. Curva de distribución granulométrica correspondiente al CEM II/A-M (V-L) 42,5 R.....	106
Figura 66. Equipo para la determinación de la expansión de escorias SBG 4500 N/C.....	110
Figura 67. Ensayo de expansión de la escoria blanca EB1	111
Figura 68. Difractograma correspondiente a EB1-P3	112
Figura 69. Difractograma correspondiente a EB1-3m.....	113
Figura 70. Difractograma correspondiente a EB1 y EB1-P3	115
Figura 71. SEM correspondiente a EB1	116
Figura 72. SEM correspondiente a EB1-P3	116
Figura 73. Ensayo de expansión de la escoria blanca EB2	117
Figura 74. Vertido de la escoria blanca sobre 25 l de agua.....	118
Figura 75. Escoria blanca preparada para decantación	118
Figura 76. Retirada de agua sobrenadante	118
Figura 77. Escoria remanente preparada para su introducción en estufa.....	118
Figura 78. Escoria blanca tras el proceso de secado a 60°C	119
Figura 79. Detalle de escoria tras el proceso de secado.....	119
Figura 80. Ensayo de expansión de la escoria blanca EB1 sometida al “método 1” de maduración acelerada en el laboratorio	119
Figura 81. Pulverización de la escoria blanca	120
Figura 82. Escoria blanca tras pulverizar la mitad de la cantidad establecida	120
Figura 83. Escoria blanca tras pulverizar toda la cantidad establecida.....	120
Figura 84. Escoria blanca tras 24 horas de reposo. Generación de una capa superficial	120
Figura 85. Estado de la escoria blanca tras el secado y volteo en estufa a 60°C...	120

Lista de Figuras

Figura 86. Ensayo de expansión de la escoria blanca EB1 sometida al “método 2” de maduración acelerada en el laboratorio	123
Figura 87. Alicuota de escoria en portamuestras de silicio	127
Figura 88. Portamuestras de silicio en cámara húmeda	127
Figura 89. DRX correspondiente a EB1 a 0h (abajo) y 3días de hidratación (arriba). H:Hidrotalcita, S:Sjögrenita, Mc:Monocarbolauminato, K:Katoita, M:Mayenita, P:Portlandita, B:Brucita, A:Aluminato tricálcico, C:Calcita.....	128
Figura 90. EB1 tras 72 horas de hidratación. Se aprecian cristales poligonales de calcita acompañados de cristales aciculares.....	129
Figura 91. Difractograma correspondiente a EB1-3m.....	129
Figura 92. Difractograma correspondiente a EB2-72h	131
Figura 93. Difractograma correspondiente a EB2-3m.....	132
Figura 94. EB2 tras 72 horas de hidratación. Se aprecian cristales poligonales de calcita acompañados de cristales de tricarboaluminato hidratado	133
Figura 95. Equipo de machaqueo (izq.) y tamiz de luz de malla 2mm (dcha.).....	139
Figura 96. Escoria blanca en estufa a 60°C tras machacado y tamizado <2mm...	139
Figura 97. Molino de discos vibratorios RS 200.....	140
Figura 98. Estado del juego de molienda tras moler EB1.....	142
Figura 99. Fracción de EB1 expulsada al abrir la mordaza tras largos tiempos de molido	144
Figura 100. Distribución granulométrica EB1 molida frente a las curvas granulométricas de los cementos I y II.....	145
Figura 101. Distribución granulométrica de EB1 molida con las rutas 4 y 5 frente a la curva granulométrica del cemento I.....	146
Figura 102. Agitador mecánico.....	149
Figura 103. Molde metálico.....	149
Figura 104. Golpeo, asentamiento, y molde preparado para el fraguado en cámara húmeda	149
Figura 105. Probetas desmoldadas para su curado, previo a su cubrimiento con agua.....	150
Figura 106. Ensayo de tracción.....	151
Figura 107. Ensayo a compresión.....	151
Figura 108. Resistencias a compresión mezclas CEM I y EB1	152
Figura 109. Difractograma correspondiente al Cemento tipo I a 7 días.....	153
Figura 110. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 10% de sustitución EB1 a 7d.....	154

Figura 111. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 20% de sustitución EB1 a 7d.....	154
Figura 112. Difractograma correspondiente al Cemento tipo I a 28 días.....	155
Figura 113. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 10% de sustitución EB1 a 28d.....	155
Figura 114. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 20% de sustitución EB1 a 28d.....	156
Figura 115. Resistencias a compresión mezclas Cem I y EB2.....	158
Figura 116. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 10% de sustitución EB2 a 7d.....	159
Figura 117. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 20% de sustitución EB2 a 7d.....	159
Figura 118. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 10% de sustitución EB2 a 28d.....	160
Figura 119. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 20% de sustitución EB2 a 28d.....	160
Figura 120. Resistencia a compresión mezclas Cem I y Filler Calizo.....	162
Figura 121. Difractograma correspondiente al Cemento tipo I con 10% de sustitución de filler calizo a 7d.....	164
Figura 122. Difractograma correspondiente al Cemento tipo I con 20% de sustitución de filler calizo a 7d.....	164
Figura 123. Difractograma correspondiente al Cemento tipo I con 10% de sustitución de filler calizo a 28d.....	165
Figura 124. Difractograma correspondiente al Cemento tipo I con 20% de sustitución de filler calizo a 28d.....	165
Figura 125. Resistencia a compresión mezclas CemII y EB1.....	167
Figura 126. Difractograma correspondiente al Cemento tipo II a 7d.....	168
Figura 127. Difractograma correspondiente a EB1 con 10% de sustitución con Cemento tipo II a 7d.....	168
Figura 128. Difractograma correspondiente a EB1 con 20% de sustitución con Cemento tipo II a 7d.....	169
Figura 129. Difractograma correspondiente al Cemento tipo II a 28d.....	169
Figura 130. Difractograma correspondiente a EB1 con 10% de sustitución con Cemento tipo II a 28d.....	170
Figura 131. Difractograma correspondiente a EB1 con 20% de sustitución con Cemento tipo II a 28d.....	170
Figura 132. Resistencia a compresión mezclas CemII y EB2.....	172

Lista de Figuras

Figura 133. Difractograma correspondiente a EB2 con 10% de sustitución con Cemento II a 7d.....	173
Figura 134. Difractograma correspondiente a EB2 con 20% de sustitución con Cemento II a 7d.....	174
Figura 135. Difractograma correspondiente a EB2 con 10% de sustitución con Cemento II a 28d.....	174
Figura 136. Difractograma correspondiente a EB2 con 20% de sustitución con Cemento II a 28d.....	175
Figura 137. Sistema de amasado de morteros.....	177
Figura 138. Trimolde para morteros.....	177
Figura 139. Compactadora.....	177
Figura 140. Trimolde con pasta mortero.....	177
Figura 141. Mesa de sacudidas.....	177
Figura 142. Medida de la consistencia con calibre.....	177
Figura 143. Prensa automática para la determinación de las resistencias a compresión.....	178
Figura 144. Sección transversal de EB1-10%CI tras rotura a compresión.....	179
Figura 145. Resistencias mecánicas a compresión de morteros con sustitución de cemento tipo I por EB1 y filler calizo.....	179
Figura 146. Sección transversal de EB2-10%CI tras rotura a compresión.....	181
Figura 147. Resistencias mecánicas de morteros con sustitución de cemento tipo I por EB2 y filler calizo.....	182
Figura 148. Resistencias mecánicas de morteros con sustitución de cemento tipo II por EB1 y filler calizo.....	184
Figura 149. Comparación de resistencias de pastas de cemento tipo I con LFS para alcanzar las prestaciones de un cemento tipo II.....	187
Figura 150. Curado de probetas de 25x25x285mm ³	192
Figura 151. Dispositivo de medida de la retracción.....	192
Figura 152. Retracción de morteros de cemento con sustituciones parciales de escorias blancas.....	192
Figura 153. Rejilla de plástico.....	194
Figura 154. Bandeja de plástico.....	194
Figura 155. Montaje final.....	195
Figura 156. Mortero eflorecido.....	195
Figura 157. Probetas expuestas a C.N.....	195
Figura 158. Parámetros de C.A.....	195

Figura 159. Cámara climática.....	196
Figura 160. Probetas expuestas a C.A	196
Figura 161. EB1-20%CI-C.N.2transcurridos 2-4 días al final del ensayo.....	203
Figura 162. Probetas sumergidas en agua	204
Figura 163. Cámara climática a 60°C.....	204
Figura 164. Probetas tras 6h en cámara climática.....	205
Figura 165. Probetas enfriando al aire	205
Figura 166. Probetas Patrón CI.....	208
Figura 167. Probetas EB1-10%CI	208
Figura 168. Probetas EB1-20%CI	208
Figura 169. Manchas de óxido en las probetas.....	209
Figura 170. Líneas presentes en probetas con 20% de sustitución de cemento (CEM I) por EB1.....	209
Figura 171. Evolución de la resistencia a compresión en el ensayo de humedad-sequedad	210
Figura 172. Porosímetro de mercurio Autopore IV 9500 (Micromeritics).....	213
Figura 173. Penetrómetro sin mercurio	213
Figura 174. Cápsula del penetrómetro con intrusión del mercurio.....	213
Figura 175. Distribución del tamaño de poro del PATRON CI, previo al ensayo de ciclos de humedad-sequedad.....	216
Figura 176. Distribución del tamaño de poro del PATRON CI, 3 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad.....	216
Figura 177. Distribución del tamaño de poro del PATRON CI, 6 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad.....	217
Figura 178. Distribución del tamaño de poro del PATRON CI, 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad.....	217
Figura 179. Comparativa de la distribución de tamaño de poro del PATRON CI, previo al ensayo, 3 y 6 meses y 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad	218
Figura 180. Distribución del tamaño de poro de EB1-10%CI, previo al ensayo de ciclos de humedad-sequedad.....	218
Figura 181. Distribución del tamaño de poro de EB1-10%CI, 3 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad.....	219
Figura 182. Distribución del tamaño de poro de EB1-10%CI, 6 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad.....	219
Figura 183. Distribución del tamaño de poro de EB1-10%CI, 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad.....	220

Lista de Figuras

Figura 184. Comparativa de la distribución de tamaño de poro de EB1-10%CI,previo al ensayo, 3 y 6 meses y 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad	220
Figura 185. Distribución del tamaño de poro de EB1-20%CI, previo al ensayo de ciclos de humedad-sequedad	221
Figura 186. Distribución del tamaño de poro de EB1-20%CI, 3 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad	221
Figura 187. Distribución del tamaño de poro de EB1-20%CI, 6 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad	222
Figura 188. Distribución del tamaño de poro de EB1-20%CI, 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad	222
Figura 189. Comparativa de la distribución de tamaño de poro de EB1-20%CI, previo al ensayo, 3 y 6 meses y 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad	223

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Empresas siderúrgicas de HEA en España	4
Tabla 2. Principales fases en el proceso de fabricación del acero	31
Tabla 3. Composición química de escorias blancas (LFS)	41
Tabla 4. Composición química LFS según su finura	42
Tabla 5. Composición mineralógica de escorias blancas (LFS)	46
Tabla 6. Composición mineralógica LFS según su finura.....	49
Tabla 7. Ensayos para verificación de expansión	51
Tabla 8. Comparación entre los porcentajes iniciales y la expansión retrasada (ASTM D4792-98) y el incremento estimado de los minerales expansivos en las muestras de escoria A y R.....	59
Tabla 9. Morteros elaborados por diversos autores. Dosificaciones y resistencias a compresión	69-70
Tabla 10. Dosificaciones y resistencias a compresión bajo condiciones de autoclave de cilindros	71
Tabla 11. Ensayos de durabilidad sobre morteros. Resultados	74
Tabla 12. Dosificación y resultados de la técnica MIP en morteros	75
Tabla 13. Dosificación y porosimetría en morteros de yeso con escorias blancas	76
Tabla 14. Características físicas de la escoria blanca EB1.....	85
Tabla 15. Caracterización química de EB1 mediante FRX.....	86
Tabla 16. Contenidos en CaO y MgO libre en EB1.....	87
Tabla 17. Composición mineralógica de EB1	89
Tabla 18. Características físicas de la escoria blanca EB2.....	93
Tabla 19. Caracterización química de EB2 mediante FRX.....	94
Tabla 20. Composición mineralógica de EB2	95
Tabla 21. Absorción y densidad de la arena caliza.....	99
Tabla 22. Caracterización físico-mecánica de arena caliza para su uso en morteros de albañilería.....	99
Tabla 23. Composición química de la arena caliza.....	100
Tabla 24. Caracterización química de la arena caliza frente a los límites establecidos por norma.....	100
Tabla 25. Caracterización química del CEM I 52,5R	102
Tabla 26. Caracterización física del CEM I 52,5R.....	103

Lista de Tablas

Tabla 27. Superficie específica del CEM I 52,5R.....	104
Tabla 28. Caracterización química del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R.....	105
Tabla 29. Caracterización física del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R.....	105
Tabla 30. Superficie específica del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R.....	106
Tabla 31. Morfología, contenido en alúmina, sílice y sílice reactiva de las escorias blancas EB1 y EB2.....	107
Tabla 32. Evolución de la mineralogía de la escoria blanca EB1, durante el ensayo de expansión.....	113
Tabla 33. Resumen de los resultados de expansión	123
Tabla 34. Reacciones y compuestos posibles en el contacto de la LFS con el medio ambiente.....	125
Tabla 35. Mineralogía de escoria blanca EB1 tras 0h y 3 meses de hidratación en cámara húmeda	130
Tabla 36. Mineralogía durante la hidratación controlada de la escoria blanca EB2	131
Tabla 37. Tiempos y conclusiones de molido de la experiencia 1.....	141
Tabla 38. Tiempos y conclusiones de molido de la experiencia 2.....	141
Tabla 39. Rutas de molido establecidas.....	145
Tabla 40. Nuevas rutas de molido establecidas.....	146
Tabla 41. Escorias y cementos empleados en la fabricación de pastas de cemento	147
Tabla 42. Dosificaciones para la fabricación de pastas con CEM I 52,5R y escoria blanca.....	148
Tabla 43. Dosificaciones para la fabricación de pastas con CEMII/A-M(V-L)42,5R y escoria blanca.....	148
Tabla 44. Dosificaciones para la fabricación de pastas de cemento con filler calizo.....	148
Tabla 45. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMI y EB1	152
Tabla 46. Mineralogía de las muestras analizadas (CemI + EB1).....	156
Tabla 47. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMI y EB2	158
Tabla 48. Mineralogía de las muestras analizadas (CemI + EB2).....	161
Tabla 49. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMI y Filler Calizo	162
Tabla 50. Mineralogía de las muestras analizadas (CemI + Filler)	166

Tabla 51. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMII y EB1	167
Tabla 52. Mineralogía de las muestras analizadas (CemII + EB1)	171
Tabla 53. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMII y EB2	172
Tabla 54. Mineralogía de las muestras analizadas (CemII + EB2)	175
Tabla 55. Dosificaciones de morteros elaborados con sustituciones del 10% y 20% de LFS o filler calizo.....	176
Tabla 56. Procedimientos de caracterización de morteros fabricados con escoria	176
Tabla 57. Caracterización de morteros con sustitución de CEMI por escoria blanca EB1 y filler calizo	179
Tabla 58. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para morteros de CEMI, EB1 y Filler calizo.....	180
Tabla 59. Resistencias a flexo-tracción (MPa) y coeficiente de variación para morteros de CEMI, EB1 y Filler calizo.....	180
Tabla 60. Dosificación de morteros con sustitución de CEMI por escoria blanca EB2 y filler calizo.....	181
Tabla 61. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para morteros de CEMI, EB2 y Filler calizo.....	182
Tabla 62. Resistencias a flexo-tracción (MPa) y coeficiente de variación para morteros de CEMI, EB2 y Filler calizo.....	182
Tabla 63. Caracterización de morteros con sustitución de CEMII por escoria blanca EB1 y filler calizo	184
Tabla 64. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para morteros de CEMII, EB1 y Filler calizo	184
Tabla 65. Resistencias a flexo-tracción (MPa) y coeficiente de variación para morteros de CEMII, EB1 y Filler calizo	184
Tabla 66. Relación de probetas sometidas a condiciones normales (C.N).....	196
Tabla 67. Relación de probetas sometidas a condiciones agresivas (C.A).....	196
Tabla 68. Resultados de eflorescencias en morteros con sustituciones parciales de cemento del 10% y 20% de EB1 en condiciones normales (C.N)197-199	
Tabla 69. Resultados de eflorescencias en morteros con sustituciones parciales de cemento del 10% y 20% de EB1 en condiciones agresivas (C.A)199-201	
Tabla 70. Resumen del ensayo de eflorescencias en condiciones normales (C.N).....	202
Tabla 71. Resumen del ensayo de eflorescencias en condiciones normales (C.N).....	202

Lista de Tablas

Tabla 72. Resistencias a compresión en “punto 0”	205
Tabla 73. Variación de pesos de los morteros con sustituciones parciales del 10% y 20% de escoria blanca EB1 en el ensayo de humedad-sequedad.....	206
Tabla 74. Incremento de peso en morteros tras 30 ciclos de humedad-sequedad	207
Tabla 75. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación una vez concluidos los ciclos de humedad-sequedad	210
Tabla 76. Resistencias a flexo-tracción (MPa) y coeficiente de variación una vez concluidos los ciclos de humedad-sequedad	210
Tabla 77. Variación porcentual de la resistencia mecánica a compresión en el ensayo humedad – sequedad	211
Tabla 78. Mineralogía de los morteros de cemento tipo I y escoria blanca EB1 antes y después de los ciclos de humedad sequedad	212
Tabla 79. Porosidad, densidad y tamaño de poro promedio de los morteros de cemento tipo I y escoria blanca EB1-365 tras ciclos de humedad sequedad	214

INTRODUCCIÓN

1

- 1.1. Contexto
- 1.2. Problemática asociada
- 1.3. Objetivos
- 1.4. Estructura de la Tesis

1.1. CONTEXTO

El empeoramiento de la economía Europea se ha trasladado con rapidez al sector de la construcción, habiendo sido éste clave para la economía española durante el último decenio. Aunque desde el año 2007 comienzan a registrarse datos sobre un decrecimiento del ritmo de construcción [SEOPAN, 2012], su importancia en la composición del PIB de España y en la generación de empleo sigue siendo fundamental.

La economía española, estaba presenciando una sucesión de graves noticias – retorno a la recesión, amenazas sobre el Euro, rescate europeo a la banca – que hacen pensar en un escenario de crisis de larga duración. Un escenario que impacta de lleno sobre el sector de la construcción, para el cual las nuevas previsiones auguran bajas muy severas, que parecen impropias de un sector que lleva encadenando seis años consecutivos de descensos. La proyección para un futuro cercano, pese a contemplar una suavización de las pérdidas, no esconde el hecho de que al sector de la construcción español le va a resultar muy difícil encontrar argumentos para crecer.

No obstante, esta industria tiene la capacidad de actuar en un sentido claramente

bilateral. Por un lado, genera ingentes volúmenes de residuos y por otro, presenta un manifiesto potencial para digerir, no sólo sus propios residuos, sino también corrientes y subproductos residuales procedentes de otros sectores productivos.

Durante décadas, se han aprovechado en el sector de la construcción multitud de residuos y subproductos industriales, con el principal objetivo de lograr del material valorizado una ventaja económica. Hoy en día, el desafío que adopta nuestra sociedad es el de desarrollar procesos en los que la incorporación del material valorizado suponga, además, una utilidad medioambiental, social y funcional.

La necesidad y preocupación de los ciudadanos, por preservar los recursos naturales y controlar la contaminación ambiental, junto con la cada vez más estricta normativa por parte de la administración, son algunas de las motivaciones hacia lo sostenible. Estos enfoques, han impulsado en el mundo entero la imprescindible necesidad de una toma de conciencia hacia la preocupación por el desarrollo sostenible, investigando y desarrollando técnicas de aprovechamiento (reutilización), así como el reciclado de los subproductos industriales. Sin embargo, en determinadas aplicaciones constructivas, es necesario generar el suficiente conocimiento científico-técnico que posibilite la valorización de residuos y subproductos garantizando el adecuado nivel prestacional (funcional, medioambiental y social) de la aplicación final.

Este hecho, unido al progresivo agotamiento de los recursos naturales, invita a la búsqueda de estrategias que promuevan un consumo de árido más sostenible, minimizando las extracciones, a la vez que se reutilizan subproductos industriales como las escorias siderúrgicas, transformadas en áridos o adiciones tras su consiguiente valorización. Todo ello, con un efecto secundario no menos importante, cual es el de aprovechar la energía embebida en aquellos subproductos así valorizados.

En este contexto, las escorias blancas (LFS) provenientes del proceso de afino en la metalurgia secundaria, constituyen un subproducto de gran interés, tal y como avalan investigaciones recientes. Aunque su volumen de producción no es tan elevado como las escorias negras (oxidantes en horno eléctrico), por ejemplo, también se erige en un residuo muy significativo en volumen de producción y en impacto ambiental. Por lo tanto, no se deben pasar por alto sus características y propiedades, que hacen de él un material con grandes expectativas de futuro en el ámbito de la construcción. Por todo ello: afinidad con matrices cementicias, su naturaleza, volumen de consumos/insumos, etc., la presente Tesis Doctoral centra sus investigaciones en el estudio de las escorias blancas (LFS) y su incorporación en pastas y morteros de cemento.

Debido a la producción masiva de acero a partir del siglo XIX se han generado en la industria siderúrgica importantes cantidades de este tipo de residuo, además de, polvos de acería, refractarios, arenas de fundición y cascarillas de laminación. De todos ellos, las escorias siderúrgicas (junto con los polvos de acería) son las que aportan un mayor volumen al residuo. Este hecho ha dado lugar a su acumulación en acopios y vertederos, generalmente cercanos a la zona de producción, planteando serios problemas para las empresas, el medio ambiente y la sociedad en general.

Por todo lo antedicho, tradicionalmente, la utilización de residuos y subproductos industriales (como lo son las escorias blancas) en el proceso de fabricación de materiales de base cemento (morteros y hormigones), ha constituido y permanece, como un campo de investigación prolífico en contribuciones científico-técnicas y desarrollos transferidos a la industria. Todo lo cual justifica continuar en la profundización del conocimiento del binomio cemento-LFS.

1.2. PROBLEMÁTICA ASOCIADA

La industria siderúrgica ha generado, según datos de la World Steel Association (Octubre 2013), 1,3 billones de toneladas de acero a nivel mundial; de las cuales, 11 millones corresponden a España; cuarta en importancia a nivel Europeo detrás de Alemania, Italia y Francia.

En España actualmente funcionan 19 acerías de horno eléctrico de arco (HEA) (9 de ellas en el País Vasco), lo que equivale al 45% del peso relativo de la industria siderúrgica Española (Tabla 1, Figura 1). Considerando la generación de escorias por tonelada de acero producido: 40-60 kg de escoria blanca y 120-150 kg de escoria negra por tonelada [Libro blanco para la minimización de residuos], podría estimarse una producción media anual de escoria blanca en España muy superior a las 500.000 toneladas.

COMUNIDAD AUTÓNOMA	UBICACIÓN	HEA (ACERO AL CARBONO COMÚN)	HEA (PLANO, FINO ESPECIAL)	HEA (ACERO INOXIDABLE)
Bizkaia	Basauri		SIDENOR/GERDAU	
	Loiu			OLARRA
	Sestao		ARCELORMITTAL	
	Trápaga	NERVACERO		
Álava	Amurrio			TUBOS REUNIDOS
	Llodio		TUBACEX	
Guipúzkoa	Beasain		CAF	
	Olaberria	ARCELORMITTAL		
	Azkoitia	GERDAU	GERDAU	GERDAU
Cantabria	Santander	GSW		
	Reinosa		SIDENOR/GERDAU	
A coruña	Narón	MEGASA		
Barcelona	Castellbisbal	CELSA		
Zaragoza	Rico	RICO Y ECHEVARRIA		
Madrid	Madrid	AZMA		
	Getafe	J.M.A		
Badajoz	Jerez de los caballeros	BALBOA		
Sevilla	Alcalá de Guadaira	SIDERURGICA SEVILLANA		
Cádiz	Algeciras		ACERINOX	

Tabla 1. Empresas siderúrgicas de HEA en España

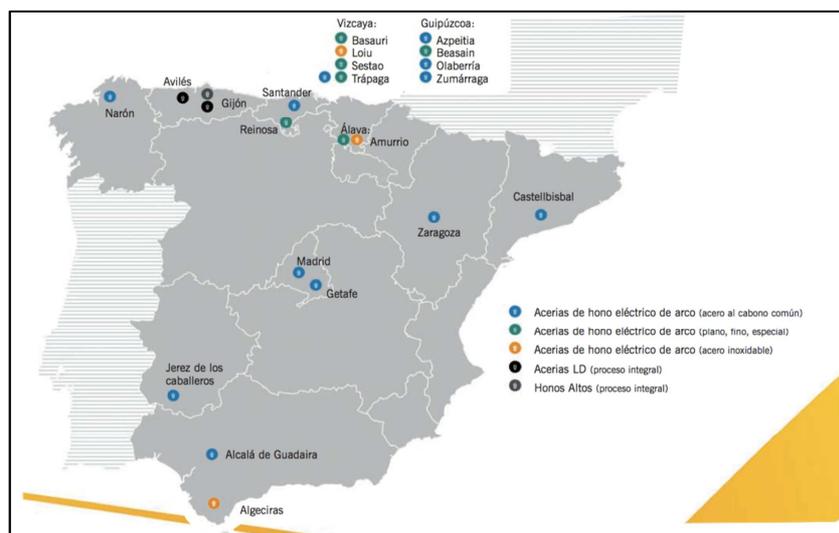


Figura 1. Distribución de la industria siderúrgica en España [UNESID, 2012]

A tenor de los datos anteriores, se deduce cómo, en general, la disposición de las acerías no es homogénea, concentrándose mayoritariamente en el norte del país; aún con mayor intensidad en el País Vasco, donde la separación entre plantas no supone grandes distancias. Es por tanto evidente, que es en ésta comunidad donde el problema del hacinamiento de escorias se plantea con mayor intensidad.

La ausencia de una alternativa de uso, técnica y económicamente viable para este subproducto, ha dado lugar a que el destino más habitual para las escorias blancas, dentro y fuera de la CAPV, consista en la deposición en vertedero, bien sea propio de cada empresa, mancomunado o privado. Sin embargo, la inusitada cantidad de escorias generadas, hace necesaria la existencia de grandes superficies de terreno disponible, lo cual, dada la complicada orografía de la CAPV y su elevada densidad de población, hace que año tras año el problema se agrave. Este tipo de gestión plantea, además, a corto y medio plazo serios problemas, tanto para las empresas generadoras como para el medio ambiente y la sociedad en general.

Frente a este hecho, se pone en marcha una dinámica de cambio de mentalidad que permitirá nuevas actuaciones ambientales, orientadas a la producción más limpia en el sector de la fabricación del acero. Para ello, la sustitución parcial, o incluso total, del árido natural o del cemento por escoria siderúrgica, en la fabricación de morteros y hormigones, supondría no solo una sustancial reducción en el consumo de materias primas no renovables, sino, además, con el adecuado enfoque científico-técnico, su inherente mejora prestacional. Todo lo referido se justifica en el hecho de que, el sector de la construcción, es capaz de “digerir” subproductos industriales procedentes de otros sectores, aportando además un cierto valor añadido al material.

Se ha de tener en cuenta, que en la CAPV se concentran el 45% de las acerías de HEA de toda España y, aproximadamente, el 90% de las plantas de hormigón y morteros de esta comunidad, se ubican entre Bizkaia y Guipuzkoa. Todo lo cual supone mayores sinergias a la hora de llevar a cabo el transporte de la escoria siderúrgica (escoria blanca/LFS) a sus centros de producción/valorización, pues, teniendo su centro de masas en el entorno de Durango, en un radio de 40 kilómetros se ubican todas las acerías, cementeras, plantas de hormigón y actividad constructora mayoritaria del País Vasco. De hecho, es conocido cómo la rentabilidad del transporte asociado al traslado de material (escoria, árido...etc.) a las plantas de producción o el de éstas a obra, toca su fin cuando la distancia a recorrer supera el entorno de los 40-45 kilómetros.

Mucha parte de esta ineludible investigación ha sido ya abordada por diversos autores, lo que confiere a este trabajo elevadas expectativas. Los estudios y aportaciones previos, hacen pensar en la escoria blanca (tras su valorización), no como un residuo a eliminar, o problemático en su incorporación al ámbito de la construcción, sino como un material con propiedades adecuadas para su empleo

en el sector. Un uso responsable de este material, es capaz de aportar notables beneficios, tal y como acreditan análisis anteriores [Manso et al., 2005] [Rodríguez et al., 2009] [Papayianni y Anastasiou, 2010] [Manso et al., 2011] [Ortega-López, 2011] [Polanco et al., 2011] y otros ya más recientes [Manso et al., 2013] [Montenegro et al., 2013] [Prieto et al., 2013] [Rodríguez et al., 2013].

Por otro lado, este tipo de escorias es considerablemente diferente a la escoria que le antecede (EAF o escoria negra, de naturaleza oxidante) en el proceso siderúrgico, en prácticamente todos los aspectos. Cuestión esta que ha hecho que todos los trabajos realizados en el ámbito de la escoria blanca, vayan precedidos de un sinnúmero de ensayos que tratan de caracterizar y comprender el comportamiento del material en cuestión.

La escoria blanca (de naturaleza reductora) puede verse afectada, en cuanto a composición química se refiere, por las condiciones ambientales, las alternativas técnicas de procesamiento empleadas en cada planta, el producto final o incluso por las variaciones metálicas de la propia materia prima; es decir, de la chatarra [Tossavainen et al., 2007].

La LFS está compuesta, básicamente, por óxidos de calcio (CaO), sílice (SiO₂), magnesio (MgO) y aluminio (Al₂O₃). Es comúnmente conocido cómo la presencia de la cal libre (CaO), junto con la de la periclasa (MgO), producen en esta escoria un comportamiento expansivo, debido a las tardías reacciones de hidratación y carbonatación. Este comportamiento está condicionado a las propiedades químicas, mineralógicas y microestructurales del material [Setién et al., 2009].

Con el fin de profundizar, entender y controlar el comportamiento expansivo de la escoria blanca a la hora de su incorporación en morteros, la Dra. Papayianni estudió el efecto de la granulometría en las propiedades cementicias [Papayianni y Anastasiou, 2012]. Diversos autores se han centrado en otros aspectos, no por ello menos relevantes, como la influencia de la mineralogía en las propiedades hidráulicas de la escoria blanca [Adolfsson et al., 2011] o sus características bajo diferentes condiciones de enfriamiento [Tossavainen et al., 2007].

El uso de la escoria blanca en morteros, junto con otros tipos de escorias o aditivos, también ha sido objeto de análisis por parte de algunos autores [Manso et al., 2005]. Una alternativa de uso en aplicaciones constructivas no estructurales la expuso la Dra. Vanesa Ortega en su Tesis Doctoral [Ortega-López, 2011].

Las investigaciones se han extendido hasta la incorporación de las escorias en hormigones; siempre condicionadas a su uso conjunto con otros tipos de escorias procedentes de la industria metalúrgica y aditivos de distintos tipos [Losañez, 2005] [Papayianni y Anastasiou, 2010] [Manso et al., 2011] [Polanco et al., 2011].

Una vez expuestas algunas de las ventajas y particularidades de esta escoria siderúrgica, para la normalización de su uso en el mercado de la construcción, se antoja necesaria una mayor investigación orientada a aclarar ciertas incertidumbres asociadas al efecto de la escoria siderúrgica en matrices de cemento, especialmente en morteros de albañilería, tanto en términos físico-mecánicos, y aspectos microestructurales, como en lo que se refiere al comportamiento de estos morteros en cuanto a su durabilidad.

Como colofón a este apartado, podría decirse que, el motivo fundamental de abordar la presente Tesis Doctoral, lo constituye el reto de profundizar en el conocimiento del proceso de hidratación y expansión de la escoria blanca, así como su incorporación en morteros no estructurales, analizando sus prestaciones mecánicas y durabilidad, al objeto de diseñar un mortero de características similares, o superiores, que el mortero de referencia.

1.3. OBJETIVOS

El *objetivo principal* de la presente Tesis Doctoral no es otro que el de *profundizar en la ciencia de los procesos de hidratación y expansión de las escorias blancas*, aportando conocimiento al mundo científico y técnico en este ámbito.

Además, con esta investigación se persigue paliar el exceso de subproducto industrial que cada año se genera en la industria siderúrgica, como son las escorias blancas, mediante su incorporación en el mercado de la construcción en el propósito de actuar como filler y/o conglomerante en morteros no estructurales.

Para acometer el objetivo principal, se deben llevar a cabo una serie de *objetivos parciales* (instrumentales) que se detallan de forma sucinta a continuación:

- Análisis de la mineralogía de dos tipos de escoria; diferentes en función del proceso de fabricación y producto final deseado (acero).
- Determinación de las composiciones químicas, análisis térmicos (TGA) y sílice reactiva, con el objetivo de prever algunas tendencias en su comportamiento.
- Establecimiento de distintas técnicas de maduración de las escorias con el fin de evaluar su estabilización, estudiando más específicamente los fenómenos expansivos que conlleven.

- Estudio y análisis de una hidratación controlada en cámara húmeda, con el objetivo de profundizar en el conocimiento de los cambios mineralógicos que se inducen, por la interacción del CO₂ atmosférico y el agua, además de investigar las causas que motivan la expansión de las escorias blancas.
- Conocer las relaciones e influencia de la escoria blanca dentro del cemento a través de la elaboración de pastas de cemento con sustituciones parciales de este producto.
- Diseño de morteros con la finalidad de valorar y validar el comportamiento de la escoria blanca en la interacción árido-pasta, y así contemplar la viabilidad de su aplicación tecnológica.
- Profundizar en el conocimiento del comportamiento que ofrecen estos morteros, basados en la incorporación de escoria blanca, en cuanto a su durabilidad frente a retracción, eflorescencias y ciclos de humedad sequedad como agentes agresivos más habituales en su aplicación real.

En resumen, cabe esperar que, los resultados y conclusiones obtenidas a partir de este trabajo, aporten una competencia íntegra en relación a los procesos de hidratación y comportamiento expansivo de las escorias blancas. Y, adicionalmente, proporcionen al sector siderúrgico y de la construcción, un nuevo enfoque a partir de la incorporación de las escorias blancas en morteros de albañilería no estructurales, habitualmente destinados a acabados dentro del ámbito de la edificación.

1.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente Tesis Doctoral se articula en torno a 7 capítulos, tal y como se resume a continuación:

- **Capítulo 1. Introducción**

El capítulo 1, correspondiente al prólogo, sintetiza el contexto y sitúa en escena el problema que justifica la investigación relativa a la presente Tesis Doctoral. Además enuncia los objetivos y detalla su estructura.

▪ ***Capítulo 2. Antecedentes: Aproximación a la investigación***

Supone el estudio, del estado del conocimiento e investigaciones previas, con el fin de instaurar la aproximación a la investigación de esta Tesis Doctoral, en cuanto a sus certezas e incertidumbres de partida.

▪ ***Capítulo 3. Materiales: Caracterización***

En él se discute la caracterización de los distintos materiales a emplear a lo largo de la experimentación.

▪ ***Capítulo 4. Valorización y proceso de estabilización de escorias blancas***

En este ámbito se aborda, por un lado, la valorización de las escorias blancas recién generadas en el proceso siderúrgico y, por el otro, las diferentes técnicas y resultados asociados, al objeto de lograr su estabilización volumétrica. Aquí se plantea el estudio de una hidratación bajo condiciones controladas de las escorias blancas, con el propósito de profundizar en el conocimiento de los cambios mineralógicos. Cambios asociados a las interacciones que se producen en presencia del CO₂ ambiental y el agua en la escoria, al objeto de comprender su comportamiento expansivo.

▪ ***Capítulo 5. Estudio de pastas y morteros de cemento elaborados con escorias blancas***

Se analiza la influencia de la escoria blanca en las propiedades cementicias del material. Para ello, se diseñan a nivel de pastas, mezclas de cemento elaboradas con sustituciones parciales (en peso) del 10% y 20% de cemento Portland por escoria blanca, así como por filler calizo de referencia. Asimismo, se dilucidan mediante técnicas mineralógicas los compuestos de hidratación generados a edades tempranas. Además, se estudian los efectos de la nueva adición en sus resistencias mecánicas.

Por otro lado, se reproduce la escala de morteros. El objetivo, estudiar la interacción árido-pasta, así como contemplar la viabilidad de su aplicación en el mercado.

- **Capítulo 6. Durabilidad de los morteros**

Como último capítulo experimental, se focaliza en diferentes aspectos de la durabilidad. Se plantea el estudio del comportamiento de morteros normalizados, elaborados a partir de mezclas de cemento Portland y escoria blanca, sometidos a mecanismos de degradación, propios de la aplicación, como es la capacidad de eflorecer o su respuesta a ciclos de humedad sequedad.

- **Capítulo 7. Conclusiones y líneas de investigación futuras**

Se establecen las conclusiones y resultados más relevantes emergidas a lo largo de la presente Tesis Doctoral. Finalmente, se plantean las líneas de investigación futuras que permitan seguir trabajando en aspectos relacionados con escorias blancas y que no hayan podido abordarse en el presente trabajo de investigación.

ANTECEDENTES:

APROXIMACIÓN A LA INVESTIGACIÓN

2

- 2.1. El sector de la construcción y su coyuntura
- 2.2. La industria siderúrgica
- 2.3. Las escorias blancas (LFS) y su papel en la construcción
- 2.4. Conclusiones relativas a los antecedentes

2.1. EL SECTOR DE LA CONSTRUCCIÓN Y SU COYUNTURA

Entre los factores coyunturales que han acelerado la recesión del potente sector de la construcción, parecen estar la crisis hipotecaria iniciada en 2007 en Estados Unidos, y el paulatino aumento del Euribor por parte del BCE. Por otro lado, el estrangulamiento del mercado de crédito habría dejado sin financiación a las empresas dedicadas a la construcción. Entre los factores estructurales estarían el exceso de oferta y el agotamiento de la demanda, así como la rigidez del mercado inmobiliario.

Esta situación, ha provocado que cada vez en mayor medida, la edificación deba ganar peso y se oriente hacia la rehabilitación, en aras de conseguir un nuevo enfoque productivo. De entre los materiales, los morteros forman con la edificación un binomio perfectamente integrado, al que últimamente se utiliza como valorizador.

2.1.1. IMPACTOS DEL SECTOR

La irrupción de la crisis ha cercenado un largo periodo de bonanza para el sector de la construcción en Europa, el cual había experimentado sólo un año negativo durante los 14 años transcurridos entre 1993 y 2008. El crecimiento no sólo ha sido continuo en el tiempo sino que ha sido muy transversal en el mercado, al afectar a todos los diferentes segmentos que lo componen, sin excepciones.

La situación económica que en los últimos seis años (2008-2014) atraviesa la Unión Europea, pone de manifiesto que el sector de la construcción sufre una fuerte crisis en toda Europa, y que es particularmente extrema en ciertos países como España. La Figura 2 muestra una visión del porcentaje del cambio en la construcción total en varios países, desde los comienzos de la crisis hasta el momento actual.

Country	(% change in real terms)							Estimate 2012
	2009	2010	Estimate 2011	Estimate 2012	Forecasts 2013	Forecasts 2014	Outlook 2015	
Austria	-7,1	-2,7	4,4	1,5	0,6	1,0	1,5	33 450
Belgium	-2,1	0,4	4,0	0,2	-0,1	0,4	1,5	38 766
Denmark	-12,1	-6,3	5,2	-1,1	3,0	3,3	4,0	26 319
Finland	-10,6	6,5	2,4	-3,8	-1,2	-0,5	1,9	28 569
France	-7,5	-5,9	4,3	0,3	-3,3	-0,8	0,9	211 050
Germany	-2,3	2,5	5,2	-1,2	1,2	2,0	0,9	275 254
Ireland	-33,6	-25,3	-18,4	-17,1	-8,8	3,6	6,1	7 914
Italy	-8,3	-5,9	-2,6	-5,9	-3,7	-0,3	1,1	172 778
Netherlands	-6,2	-10,1	2,9	-7,2	-3,9	-0,7	4,6	62 292
Norway	-1,7	-1,0	5,0	5,4	5,7	4,6	3,5	46 376
Portugal	-9,8	-6,2	-10,0	-15,5	-18,0	-3,5	1,0	17 984
Spain	-22,6	-17,7	-20,3	-31,7	-23,8	-7,7	-1,5	73 760
Sweden	-5,6	4,4	2,9	-2,9	-0,8	3,5	2,1	32 630
Switzerland	3,5	2,8	2,7	0,5	0,5	1,4	0,6	52 086
United Kingdom	-12,5	6,9	2,1	-8,0	-2,0	1,3	3,2	168 941
Western Europe (EC-15)	-9,3	-3,4	0,0	-5,4	-2,7	0,5	1,6	1248 168
Czech Republic	-1,4	-7,2	-4,0	-7,4	-6,1	-2,2	-0,9	16 463
Hungary	-10,0	-8,3	-8,2	-5,4	2,5	5,0	4,6	7 480
Poland	4,9	4,6	11,5	0,0	-5,6	0,6	5,0	45 980
Slovak Republic	-12,9	-3,6	-2,8	-13,8	-2,0	2,9	4,5	4 595
Eastern Europe (EC-4)	-0,4	-0,8	4,3	-3,2	-4,7	0,6	3,7	74 518
EUROCONSTRUCT Countries (EC-19)	-8,9	-3,3	0,3	-5,3	-2,8	0,5	1,7	1322 686

Source: EUROCONSTRUCT, June 2013

(million euro at 2012 prices)

Figura 2. Variación porcentual de la construcción total en los países EUROCONSTRUCT [EUROCONSTRUCT, 2013]

El País Vasco está resistiendo mejor que el resto del Estado las embestidas de la crisis. Ya sean estadísticas de crecimiento, laborales, del sector servicios o de comercio exterior, la conclusión siempre es la misma: Euskadi supera la media nacional. La explicación más lógica a esta aventajada posición es que la industria tiene un mayor peso en la economía vasca, mientras que el de la construcción es menor. No hay que olvidar que la principal causa del actual declive es el “pinchazo” de la burbuja inmobiliaria, agravado por la falta de liquidez a escala internacional. A pesar de ello, las estimaciones futuras tampoco son esperanzadoras.

Las perspectivas de salida son tibias: todo apunta a que la recuperación será lenta y que, en un mercado tan heterogéneo como éste, convivirán segmentos en recuperación con otros en donde la recesión se alarga. En todo caso, se ratifica [EUROCONSTRUCT, 2014] que el abandono de la recesión puede ser definitivo: “no hay motivos para una recaída, aunque tampoco los hay para esperar una recuperación fulgurante”. Las expectativas de crecimiento se reducen a un 2,1% para 2015, con tendencia a acelerarse de cara a 2016-2017 (Figura 3).

A pesar de la luz que arrojan las líneas anteriores, el año 2013 registró un descenso de producción del -3%, y los indicios de mejora que se preveían para los años 2010 y 2011 no fueron más que fenómenos meramente pasajeros que han provocado que el escepticismo y la prudencia se hayan apoderado del sector de la construcción.

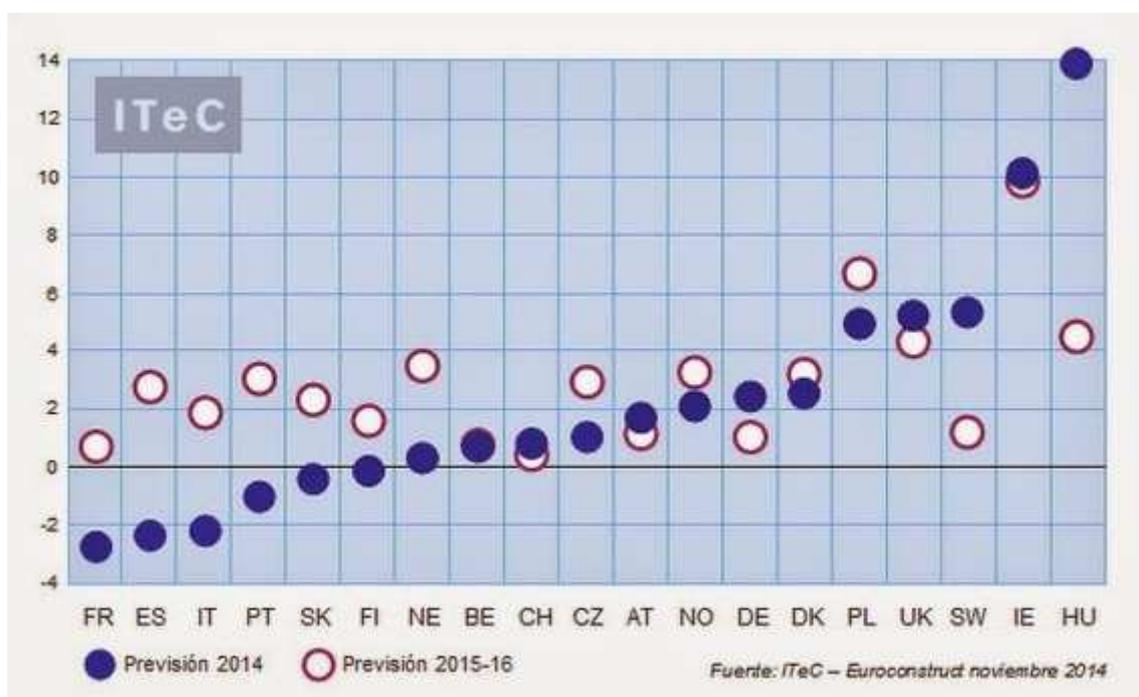


Figura 3. Previsión por países de la producción del sector construcción [EUROCONSTRUCT, 2014]

A continuación se realizará una revisión de los distintos segmentos que componen el sector de la construcción, analizando su estado pasado, actual y previsiones futuras según los informes de ITEC [ITEC, 2014].

Por un lado, la demanda de la edificación residencial continua arrastrando un severo problema de exceso de stocks, el cual no consiguen solventar mediante las medidas actuales (descenso de nuevos proyectos, caída de precios...etc.), razón por la cual continuará muy retrasada en prácticamente toda la Europa del Este junto con Italia, Francia y España, a diferencia de la zona nórdica y germánica en donde se prevé un crecimiento equilibrado, tanto en oferta como en demanda. La cifra registrada en este sector en nuestro país al cierre del 2014 fue del +0,1%, con la esperanza y previsiones positivas para este 2015 (+2,6%), 2016 (+2,7%) y 2017 (+3,7%). A pesar de estos puntos positivos de crecimiento, el efecto apenas se dejará sentir en un sector que deja a sus espaldas un descenso acumulado del -83% a lo largo del periodo 2007-2013.

El segmento de la edificación no residencial, además de sufrir el mismo problema que el anterior, en cuanto a stocks remanentes se refiere, no resulta más tranquilizador y será el que mayor tiempo requiera para recuperarse (Figura 4), puesto que los diferentes submercados no residenciales presentan una capacidad de reacción desigual (la construcción industrial, educativa y salud son los más castigados por la retirada de la inversión pública). El cierre del 2014 registró un crecimiento del +0,6%, se prevé una recuperación sustancial en 2015 (+2,7%) pero se descarta una recuperación contundente (+2,1% para 2016 y +2,3% para 2017). Repiten los países escandinavos y germánicos en lo que a perspectivas se refiere.



Figura 4. Evolución de los distintos subsectores en el mercado Europeo. [ITEC, 2014]

Por otro lado, la ingeniería u obra civil abre un nuevo ciclo (tras el negativo ejercicio de 2014 con un +1,4%) singularizado por un ligero crecimiento y con poca aceleración (+2,2% en 2015, +2,7% en 2017). Esta atonía es producto de unas administraciones públicas muy limitadas por la contención del déficit, sobre todo a nivel de administración local. Tampoco hay novedades que sugieran un acercamiento a la inversión privada: conflicto de las autopistas (radiales, fundamentalmente) en quiebra y la reforma energética del 2013 (y posteriores modificaciones), han causado descontento en los inversores que apostaron por este sector en el pasado inmediato. Una vez más las cifras más esperanzadoras de cara a un futuro cercano (2016-2017), son atribuibles a los países del Este.

La resistencia a contraerse en los momentos negativos del ciclo, y la dificultad para crecer cuando el ciclo cambia, es una característica típica del segmento de la rehabilitación. Y así ha sido precisamente como se ha comportado en ésta época de crisis, siendo el segmento que menos contribuyó al descenso de producción de 2013 (-1,2%), y esperando un crecimiento inferior al del resto de segmentos en 2015 (+1,2%) cuando se espera que todo el sector esté en zona positiva.

En general, se espera que el sector de la construcción mejore a medida que los segmentos que lo componen encuentren el equilibrio. La crisis sigue revelándose con fuerza, y deja atrás otro año (2014) con ejercicio negativo (-2,4%), aunque de una intensidad más moderada. (Figura 5).



Figura 5. Evolución de los distintos subsectores en el mercado Español [ITEC, 2014]

Finalmente, y a pesar de que el sector consiga de cara a 2016 pasar a la zona positiva, el volumen de producción español habría quedado reducido a, prácticamente, la mitad de los niveles medios de la década del dos mil.

Aún con todo esto, tanto durante los años de bonanza, como en los tiempos actuales de crisis, la edificación ha tenido y tiene un peso importante en la economía y en la sociedad. Por otro lado, se ha de tener en cuenta que los edificios no solo están compuestos por su estructura portante, sino también por los elementos que los cierran o decoran; un ejemplo de ello son los morteros.

2.1.2. MORTEROS EN LA EDIFICACIÓN

La edificación, además de una influencia estética, ejerce una fuerte influencia sobre la calidad ambiental. Haciendo referencia a este aspecto, solo en la Comunidad Autónoma del País Vasco, el CO₂ emitido (asociado al uso residencial) es de 3,6 millones de toneladas de CO₂ de los cuales, únicamente el 6% proviene de energías renovables.

La edificación, sin embargo, no solo presenta implicaciones ambientales, sino también sociales y estructurales. En Europa, la gente pasa cerca del 90% de su tiempo dentro de los edificios, lo que implica que un diseño pobre y malos métodos de construcción, pueden tener efectos adversos significativos. Una construcción defectuosa, difícilmente alcanza el nivel de confort que se le debe exigir a un edificio y produce claros efectos negativos sobre el modo de vida de la población.

Los edificios y el entorno de la edificación conllevan asociado, además, un enorme consumo de recursos, agua y otras materias primas. En España, se producen en torno a 23.000.000 de toneladas de residuos de construcción y demolición [PNIR 2007-2015], los cuales aumentan de año en año, (así como otros subproductos industriales) tanto en volumen como en complejidad [IHOBE, 2011], incrementando la necesidad de ocupación del suelo.

El desarrollo y evolución de la edificación, y sus materiales, ha sido consustancial con el devenir de los tiempos. Con las modificaciones lógicas de la evolución técnica, los conglomerantes tradicionales que han llegado hasta nuestros días son: yeso, cal y cemento, todos los cuales pueden aglomerarse con las arenas en lo que podríamos denominar: mortero. Siendo estos últimos un sistema o solución constructiva muy habitual en tiempos presentes y pasados [Vitruvio, 1995] [Alejandro, 2002] [Pulido, 2005].

Se emplea como documento de estudio para el análisis de los morteros la normativa que recoge y regula todas las características de los materiales que los componen y del conglomerado final resultante de su interacción.

El Código Técnico de la Edificación, sustituye a las Normas Básicas de la Edificación (existentes hasta 2007), proporcionando un documento más abierto y que no refiere características específicas para los morteros utilizados en albañilería, remitiendo a la Normativa Europea UNE-EN, elaboradas por el Comité Europeo de Normalización (European Committee for Standardization). Además, la Instrucción Española del Hormigón Estructural EHE-08 [EHE-08] y más concretamente su artículo 28 es una referencia obligada respecto de los áridos que participan en los morteros.

Por otra parte, allá donde no exista regulación de carácter técnico en la normativa nacional o europea, las Normas Americanas ASTM ocupan un lugar significativo por su importancia e influencia en el ámbito de la construcción.

Tal y como apunta en su capítulo 4 sobre morteros de albañilería en la construcción el Doctor Ángel Rodríguez [Rodríguez, 2008], el concepto de mortero ha evolucionado a lo largo de la historia, al mismo tiempo que se incorporaban nuevos materiales a las construcciones. Matallana [Matallana, 1848], Espinosa [Espinosa, 1859], Marcos y Bausá [Marcos y Bausa, 1879], Arredondo [Arredondo, et al., 1983], Camuñas [Camuñas y Paredes, 1980] u Orús [Orús, 1985] son algunos de los ejemplos que aportan definiciones similares sobre los morteros.

Como incorporación de nuevos materiales y evolución tecnológica de los productos de construcción, existen los aditivos y adiciones. El mortero es por tanto, un material indispensable en la construcción, empleándose en múltiples aplicaciones. La Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero de España en su manual “Guía General de Morteros” [AFAM, 2003] y la norma UNE-EN 998-2 establece que el mortero es “una mezcla de uno o más conglomerantes, áridos finos, agua y a veces adiciones y/o aditivos”, distinguiendo según su concepto:

- ***Morteros para albañilería de Diseño***, en función de las propiedades que el mortero deba presentar para el uso al que va destinado. La naturaleza y proporción de los componentes estará condicionada por las propiedades que debe desarrollar en obra.

- ***Morteros para albañilería Prescritos***, en función de los materiales que lo forman y de las proporciones de la mezcla, desarrollando en este caso propiedades diferentes en función de las necesidades del cliente en las unidades de obra.

Capítulo 2

La forma más común de prescribir los morteros es conforme a su resistencia. Así, los morteros de diseño se rigen por la norma UNE-EN 998-2 y se clasifican conforme a su resistencia a compresión, designada con la letra “M” seguida de la clase de resistencia a compresión en MPa (Figura 6).

FÁBRICAS		
TIPOS DE APLICACIÓN	TIPOS DE OBRA	MORTERO ⁽¹⁾
TABQUERÍA, PARTICIONES	<ul style="list-style-type: none"> LHS LHD 	M-5
FÁBRICA NO RESISTENTE REVESTIDA, CERRAMIENTOS	<ul style="list-style-type: none"> Bloque cerámico Bloque cerámico de arcilla aligerada Ladrillo perforado o macizo Bloque de hormigón Piedra 	M-5 M-7,5
FÁBRICA VISTA, CERRAMIENTOS	<ul style="list-style-type: none"> Ladrillos cara vista Bloques cara vista Piedra 	M-5 M-7,5 absorción ⁽²⁾ c ≤ 0,4 para juntas tipo J1 ⁽²⁾ c ≤ 0,2 para juntas tipo J2 ⁽²⁾
FÁBRICA RESISTENTE NO ARMADA	<ul style="list-style-type: none"> Bloque cerámico Bloque cerámico de arcilla aligerada Ladrillo perforado o macizo Bloque de hormigón Piedra 	M-7,5
FÁBRICA ARMADA	<ul style="list-style-type: none"> Bloque cerámico Bloque cerámico de arcilla aligerada Ladrillo perforado o macizo Bloque de hormigón 	M-7,5 iones cloruro < 0,1 %
FÁBRICA DE ALTA RESISTENCIA	<ul style="list-style-type: none"> Bloque de hormigón Bloque cerámico Ladrillo perforado o macizo 	M-10 ó superior
SOLADOS ⁽³⁾ ⁽⁴⁾		
TIPOS DE APLICACIÓN	TIPOS DE OBRA	MORTERO
PIEZA A PIEZA	<ul style="list-style-type: none"> Piezas de terrazo Baldosas de cemento 	M-7,5 M-10
EXTENSIÓN SIMPLE	Solados de baja intensidad de tráfico con: <ul style="list-style-type: none"> Piezas de terrazo Baldosas de cemento Materiales pétreos absorbentes 	M-2,5
EXTENSIÓN SIMPLE ⁽⁶⁾	Solados de media y alta intensidad de tráfico con: <ul style="list-style-type: none"> Piezas de terrazo Baldosas de cemento Materiales pétreos absorbentes 	M-5
EXTENSIÓN CON ADHESIVOS CEMENTOSOS	<ul style="list-style-type: none"> Piezas cerámicas Materiales pétreos poco absorbentes 	M-7,5
EXTENSIÓN CON ADHESIVOS NO CEMENTOSOS	<ul style="list-style-type: none"> Parquet pegado Linóleo PVC Moquetas Goma 	M-7,5 M-10

Figura 6. Morteros de albañilería de diseño según su resistencia a compresión [AFAM, 2010]

Como ya se ha indicado anteriormente, el mortero es un material de construcción compuesto por otros materiales simples como son el conglomerante, la arena y el agua y, en su caso, aditivos y adiciones. Las características de los morteros vendrán

definidas por aquellas propiedades que aporten, bien de forma conjunta o individualmente, los materiales que lo componen.

De todos los morteros citados anteriormente, esta Tesis Doctoral se centrará en los morteros destinados a fábricas, siendo el objetivo alcanzar un mortero M-7,5 de forma que pueda emplearse en cualquiera de las aplicaciones que solicite dichas características.

Por otro lado, desde hace décadas el sector de la construcción trata de incorporar distintos flujos de subproductos en los morteros y hormigones. Por ello, además, se tratará de aventajar el mortero de forma técnica, económica y funcional mediante la incorporación de escorias blancas, procedentes de la industria siderúrgica, tan protagonista en el entorno físico de la presente investigación.

2.1.3. SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES EN LOS MORTEROS

Según los datos económicos presentados en apartados anteriores, los problemas que presenta España tanto en las viviendas, como en su entorno, muestran un alto potencial de rehabilitación y regeneración, aunque existan importantes diferencias territoriales [EUSTAT, 2011] [Instituto Nacional De Estadística].

Este hecho sumado al aumento de subproductos industriales tales como: lodos de papelería, cenizas volantes, cascarillas de laminación, escorias siderúrgicas...etc. provoca nuevos desarrollos en el ámbito científico, orientando todos los esfuerzos en lograr a través de estos materiales valorizados, procesos que los incorporen y supongan un avance medioambiental, social, económico y funcional. Siempre de cara a un mercado de la construcción en notable recesión y ávido de nuevos enfoques de negocio.

De esta forma, el mortero se convierte en el binomio perfecto para dar solución a estas dos cuestiones que afectan actualmente a la coyuntura del sector de la construcción.

Consciente de todo ello, el sector de la construcción lleva varios años [Piret et al., 1982] [Thomas, 1983] [Akinmusuru, 1991] [Aitcin, 1994] [Amaral, 1999] desarrollando e investigando una serie de actuaciones dirigidas a reemplazar de forma parcial o incluso total los áridos y/o conglomerante en los procesos de fabricación de morteros y hormigones. Dicha sustitución se está llevando a cabo a partir de la incorporación de residuos o subproductos industriales, a la vez que se ofrece una solución ecológica y segura a la gestión de determinados flujos residuales.

Constituye un hecho afortunado el que cada vez se abran más posibilidades para el aprovechamiento de materiales procedentes de los residuos, gracias al avance tecnológico, verdaderamente incesante en los últimos años en este campo [Bai y Basheer, 2003] [Losañez, 2005] [Vegas, 2008] [Vegas, 2009] [Burgos-Montes et al., 2013] [Etxeberria et al., 2013][Frías et al., 2014] [San José et al., 2014].

De las diferentes opciones de valorización de residuos, su incorporación en los morteros es atractiva por las siguientes razones:

- Económicas, asociadas a una reducción de los costes de producción, de explotación de canteras y de comercio de emisiones de gases de efecto invernadero.
- Técnicas, relativas a una mejora en las prestaciones del mortero final.
- Ambientales, concernientes a una reducción de residuos presentes en el vertedero.

Por todo ello, es de esperar que a lo largo del siglo XXI se refuerce el uso de nuevas adiciones en los procesos de fabricación de morteros comerciales. Siempre como consecuencia de las presiones ambientales, y un mayor desarrollo científico-tecnológico de la influencia de aquéllas en las propiedades de los morteros.

Estas nuevas incorporaciones pueden estar constituidas por adiciones minerales (materiales inorgánicos de origen natural) o subproductos industriales que, convenientemente tratados, se añaden en la dosificación del mortero en proporciones definidas, para mejorar ciertas propiedades en su estado fresco (trabajabilidad y tiempos fraguado) o en su estado endurecido (resistencias y/o durabilidad). Las adiciones se pueden clasificar como activas e inertes.

En el campo de los cementos se entiende por adiciones, los materiales o productos inorgánicos naturales o artificiales que añadidos al cemento Portland en determinadas cantidades no perjudican, en principio, su comportamiento normal en sus empleos específicos. Pudiendo además aportar en ocasiones alguna cualidad positiva adicional y específica, o mejorar alguna de las características que ya posee dicho cemento Portland. Siendo, no obstante, las mejores de sus cualidades, el ahorro energético en la producción de cemento y su valorización material, por ser en ciertos casos residuos de otras industrias (ahora subproductos), a lo que hay que sumar los beneficios medioambientales que todo ello supone.

Como ya se ha citado con anterioridad, entre las adiciones tradicionales que se utilizan en la industria del cemento y del hormigón, se pueden citar las adiciones puzolánicas (naturales y artificiales) y las escorias siderúrgicas, siendo conocidas ambas como “adiciones activas”, para así poderlas diferenciar de las “no activas” o “inertes”. Estas últimas, que no son tan tradicionales, pueden ser a su vez de origen calizo o silíceo y reciben el nombre común de “filler”, no pudiéndose considerar ni

puzolánico ni siderúrgico. De todas y cada una de ellas se puede comentar como más representativo lo siguiente:

- Puzolanas naturales y artificiales:

Son materiales naturales o artificiales, con una composición química semejante a las de las arcillas, pero su mineralogía es muy diferente. A diferencia de las arcillas, las puzolanas cuentan con una fracción cristalina muy pequeña dispersa en una matriz mayoritariamente amorfa y/o vítrea. Cuestión ésta que les permite poder reaccionar con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente y en presencia de agua, para originar también silicatos y aluminatos de calcio hidratados. Compuestos todos ellos equiparables a los del propio cemento Portland, los cuales contribuyen también, de modo análogo, al desarrollo de resistencias mecánicas del elemento endurecido.

Las puzolanas naturales son principalmente algunos tipos de rocas volcánicas vítreas y rocas sedimentarias fósiles de naturaleza silíceas, como las diatomeas y similares. Las puzolanas artificiales, en cambio, son principalmente determinados subproductos silíceos o silíceos y aluminosos, en función de sus contenidos totales mayoritarios de SiO_2 y Al_2O_3 . A esta categoría pertenecen las cenizas volantes, el humo de sílice, la nanosílice, ciertas arcillas activadas térmicamente –metacaolín–, los esquistos calcinados, los inquemados de la incineración adecuada de la paja y de la cáscara del arroz o del bagazo de la caña de azúcar, algunas escorias metalúrgicas y similares.

- Escorias siderúrgicas:

También llamadas de horno alto o de la siderurgia integral, son productos artificiales que al haber sufrido un enfriamiento con agua o aire desde la muy elevada temperatura en la que se encontraban se vitrifican, lo que les confiere propiedades hidráulicas latentes o potenciales. Así, cuando se amasan con agua en presencia de un activador químico, también forman compuestos hidráulicos estables muy poco solubles en agua como el cemento Portland. Para la activación de una escoria es necesario un compuesto, sal o mezcla de ambos, que en disolución acuosa originen un valor de pH básico o muy básico. Esta condición, cuando se adicionan al cemento Portland, queda cubierta por la portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, producida en las reacciones de su hidratación. Otros activadores pueden ser la cal apagada, “cal aérea” o hidróxido de calcio sólido, la cal hidráulica, la cal grasa, el sulfato de calcio (bien como piedra de yeso natural, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o bien como escayola, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, o incluso como

anhidrita soluble (CaSO_4) y el hidróxido de sodio o el de potasio, entre otros muchos.

- **Filler:**

Es un material inorgánico natural o artificial de origen calizo o silíceo, especialmente seleccionados, que después de su acondicionamiento, homogeneización, secado y molturación hasta granulometría adecuada, mejora, en ocasiones, las propiedades físicas de los cementos, tales como la trabajabilidad o el poder de retención de agua, pero sobre todo, el ahorro energético en su fabricación, con los beneficios medioambientales referidos antes. Así, el filler no deberá aumentar sensiblemente la demanda de agua del cemento, ni disminuir la resistencia mecánica del hormigón ni la de sus armaduras, ni en definitiva, su durabilidad prevista. No obstante y sea cual fuere su origen, el filler no actúa como “inerte” como se verá, en la hidratación del cemento Portland a edades iniciales ni aún posteriormente.

En resumen, se denominan adiciones activas [Koros, 2003] [Patel, 2008] [Frías et al., 2010] [Papayianni y Anastasiou, 2011] [De Guzmán et al., 2012] [Bilim et al., 2013] [Anastasiou et al., 2014a] a aquellos materiales capaces de reaccionar, bien con el hidróxido cálcico – en presencia de agua – generado en la hidratación de los silicatos del cemento para formar compuestos insolubles y de elevada estabilidad, bien directamente con el agua para generar productos de reacción cohesivos. Los primeros son los denominados materiales puzolánicos de origen natural o artificial. Los segundos son los denominados materiales hidráulicos. Los materiales inertes [Lawrence et al., 2003] [Bentz, 2005] [Cyr, 2005] [Courard et al., 2014], por el contrario, no actúan en ningún sentido con el resto de materiales ni con los que puedan formarse con el tiempo.

El uso de ciertas adiciones utilizables en la fabricación de morteros; a saber, las escorias de horno alto [Prieto et al., 2013] [Ortega et al., 2014] [San José et al., 2014], las cenizas volantes [Kwan y Li, 2013] [Supit et al., 2014], lodos [Yan y Sago-Crentsil, 2012] [Shih et al., 2013], vidrio (en polvo) [Aly et al., 2011] [Matos y Sousa-Coutinho, 2012], residuos plásticos [Safi et al., 2013] [Lucolano et al., 2013], y materiales cerámicos [Higashiyama et al., 2012] [Jiménez et al., 2013] entre otros, son algunos de los subproductos industriales estudiados como incorporación en la fabricación de morteros.

A continuación, se profundizará sobre la industria siderúrgica, uno de los sectores de mayor producción a nivel mundial y por ende con una elevadísima cantidad de residuos anuales. Entre ellos, las escorias siderúrgicas (junto con los polvos de

acería) son los que aportan un mayor volumen al residuo.

Actualmente, la Unión Europea es el segundo continente productor mundial de acero después de Asia, y por detrás de China, según las worldsteel.org. En el ejercicio 2013, la UE28 suponía algo más del 10% de la producción mundial, estando la producción de España por encima del 8%, dentro del total de la UE28, y la de la CAPV con más del 50% de la producción nacional. Todo ello da idea del peso real del sector, en términos geográficos y productivos, razón por la cual, las escorias siderúrgicas se plantean como un residuo abundante y fácilmente accesible para su estudio e incorporación al ámbito de los morteros.

2.2. LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA

2.2.1. PRODUCCIÓN DE ACERO EN ESPAÑA

La industria siderúrgica española, por lo tanto, es una de las grandes productoras de acero en Europa (UE28) y el mundo. Según datos recientes (worldsteel.org); España es, el cuarto productor de la Unión Europea, solo por detrás de Alemania, Italia y Francia. Y en el ranking mundial de producción de acero, la siderurgia española ocupa el decimoquinto puesto.

España es también uno de los grandes exportadores de productos siderúrgicos: el sexto país exportador de la Unión Europea y el decimosexto del mundo [IRIS, 2013]. Las exportaciones de productos siderúrgicos suponen el 3,9% de las exportaciones españolas de bienes y la siderurgia es, tras el refino de petróleo, el principal usuario de los puertos españoles.

Esta industria supone, además, casi el 5% del PIB industrial español y emplea a 60.000 trabajadores (empleo directo e inducido), a los que hay que sumar otros 20.000 empleos vinculados a la recogida de chatarra, llegando a facturar 14.000 millones de euros anuales [IRIS, 2013].

A pesar de la situación económica a la que se enfrenta nuestro país, el sector siderúrgico ha conseguido mantener “el tipo”, y ha invertido una media de 450 millones de euros anuales en maquinaria e instalaciones para mantener y mejorar su productividad y para poder seguir compitiendo con éxito en los mercados internacionales. De esta forma, en los últimos años, ha experimentado un ininterrumpido proceso de transformación que ha configurado unas empresas

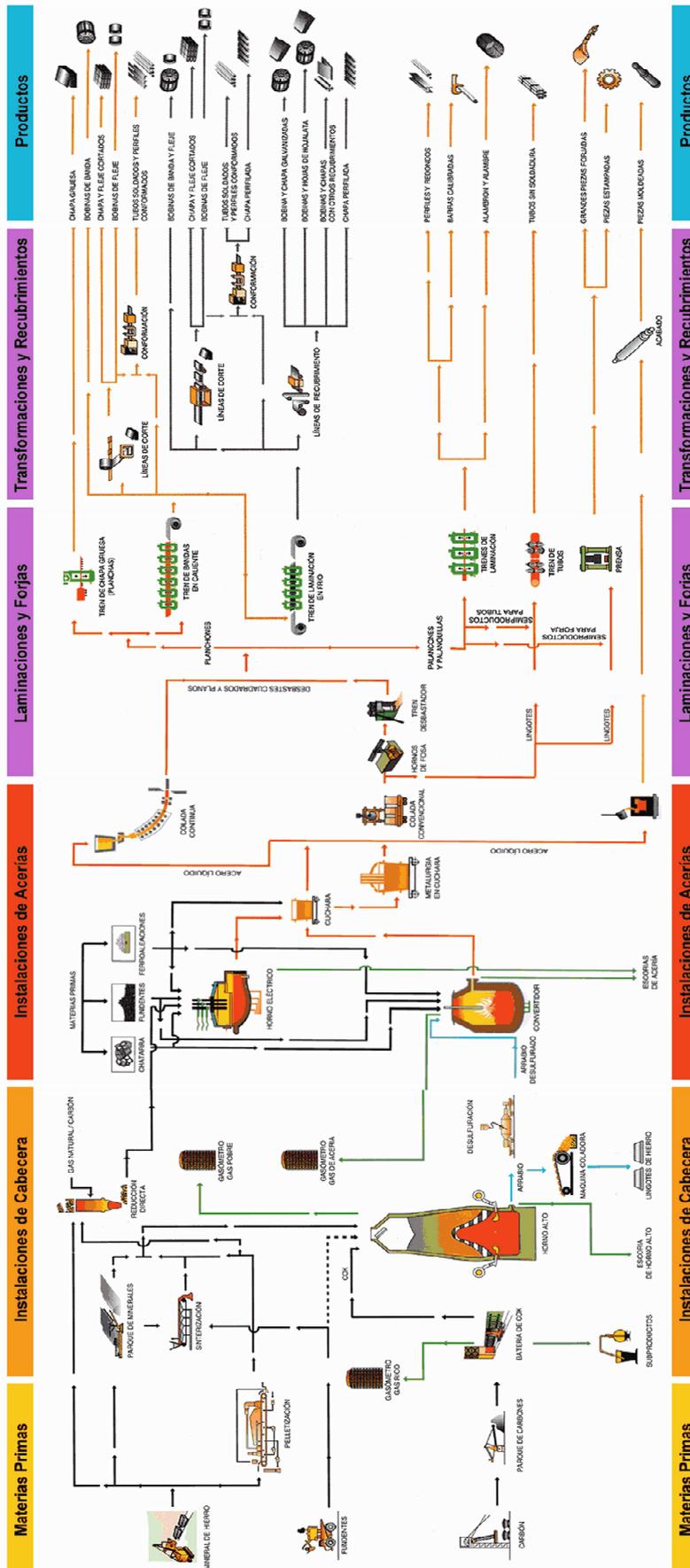


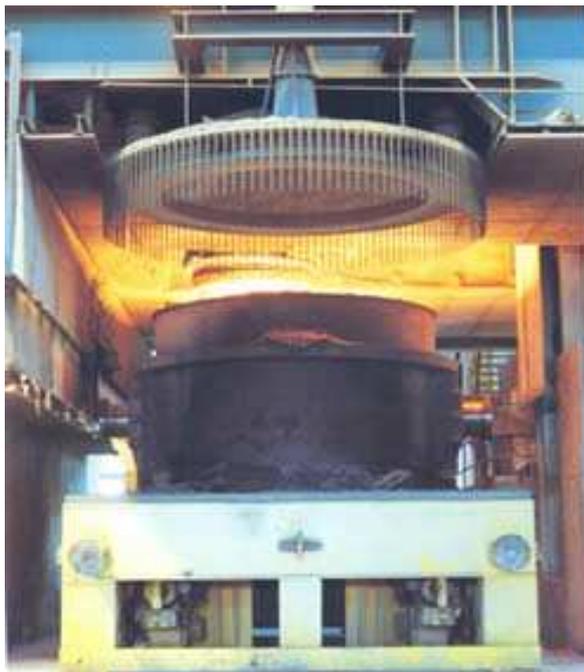
Figura 8. Proceso siderúrgico general [UNESID, 2002]

En el segundo caso, la ruta de fabricación de acero mediante el horno eléctrico de arco (HEA) se basa en la fusión de chatarras. La energía térmica, necesaria para la fusión, proviene del arco eléctrico que se produce entre los electrodos del horno (Figura 9). En la actualidad, el horno eléctrico combinado con la metalurgia secundaria, permite fabricar en torno al 40% de la producción mundial de acero sobre la base del reciclaje masivo de la chatarra.



Figura 9. Horno eléctrico de arco [UNESID, 2002]

El acero líquido, fabricado en el convertidor al oxígeno o en el horno eléctrico de arco no puede considerarse totalmente acabado. Tanto en los convertidores, como en el horno eléctrico, es normalmente necesario completar las operaciones de afino, ya que el horno eléctrico se centra en operaciones de fusión y defosforación y el convertidor se centra en la descarbonación, defosforación, etc. Hay otras operaciones que se realizan separadamente en lo que hoy se llama metalurgia secundaria, que permiten mejorar la calidad de los aceros, aumentar la productividad de las acerías y obtener ventajas económicas derivadas (Figura 10).



*Figura 10. Metalurgia secundaria en cuchara
[UNESID,2002]*

Los sistemas o procesos de la metalurgia secundaria se han establecido para lograr diversos objetivos técnicos. Su aplicación da por resultado un acero que cumple las especificaciones más estrictas exigidas hoy por la técnica. La metalurgia secundaria se lleva a cabo en equipos diversos, tales como cucharas, convertidores, hornos-cuchara con calentamiento eléctrico e instalaciones de vacío.

La idea de la metalurgia en cuchara, se ha extendido de forma casi general en las acerías eléctricas y en gran número de acerías con convertidores (Figura 11).

El acero, tras el afino oxidante, contiene otros elementos perjudiciales que deben eliminarse. Entre éstos están el azufre y los gases disueltos durante el proceso de fabricación, como hidrógeno, nitrógeno y a veces oxígeno. Para reducir al máximo el contenido de estos gases, en especial el hidrógeno, se somete al acero líquido a un tratamiento en vacío. Los métodos utilizados para los tratamientos en vacío han tenido un gran éxito porque, además de ser excelentes para eliminar el hidrógeno, permiten la homogeneización del acero, eliminar otros gases y agregar de forma limitada ferroaleaciones. Su mayor inconveniente es, que implican una importante caída de temperatura.

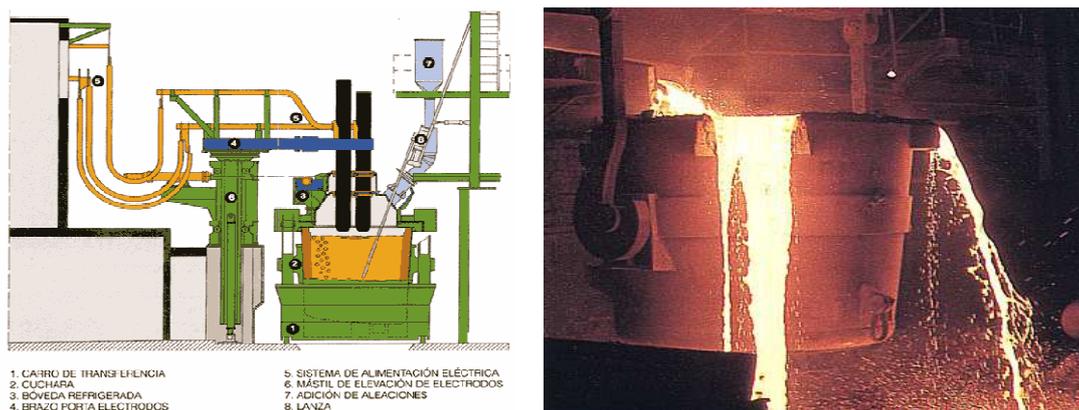


Figura 11. Horno de cuchara [UNESID, 2002]

La industria siderúrgica, no queda exenta de generar muchos y variados tipos de residuos como son las escorias siderúrgicas, polvos de acería, refractarios, arenas de fundición y cascarillas de laminación [Libro blanco para la minimización de residuos]. De todos ellos, las escorias siderúrgicas (junto con los polvos de acería) son las que aportan un mayor volumen al residuo (Figura 12).

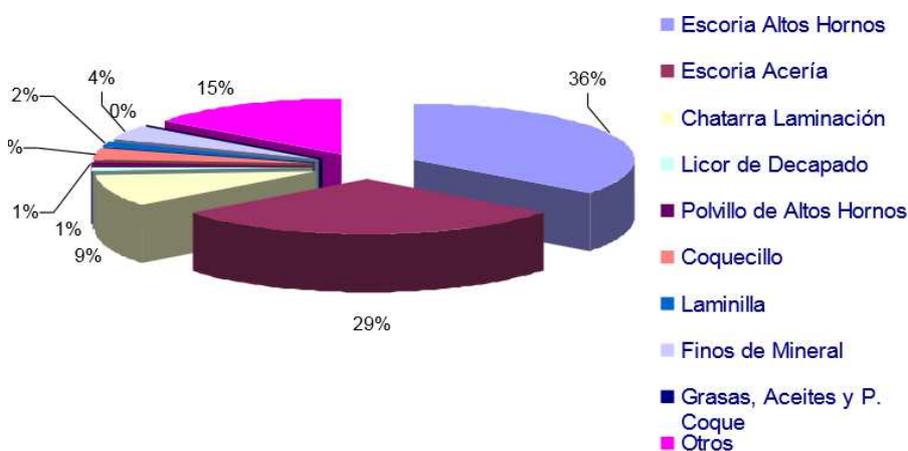


Figura 12. Volumen porcentual de residuos del acero [EXPOMIN, 2010]

Las diferentes clases de escorias siderúrgicas constituyen subproductos que, siendo sustancialmente iguales, poseen unas características propias que pueden inducir un aprovechamiento como subproducto totalmente diferente de las demás. Por ello, consideramos seis grandes grupos de escorias como las más importantes, aunque no las únicas, de la fabricación siderúrgica:

- Escoria de horno alto (BF slag)
- Escoria de convertidor al oxígeno (BOF slag)
- Escoria de horno eléctrico de arco (EAF slag)
- Escoria de horno de cuchara (LF slag). Objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral.
- Escoria de convertidor AOD, VOD
- Escoria de cubilote

La fabricación de aceros mediante la tecnología del Horno Eléctrico de Arco (EAF) o la de Convertidor al oxígeno (LD) y posterior afino en Horno de Cuchara (LF) produce dos tipos de escorias (Figura 13).

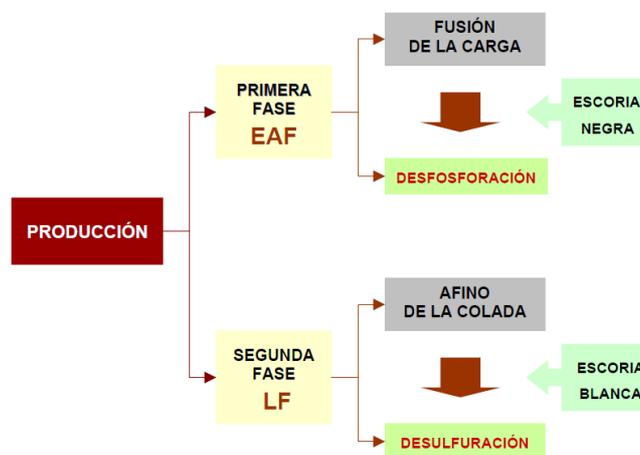


Figura 13. Proceso de fabricación de acero con hornos de EAF-LF [Rodríguez, 2008]

A continuación se profundizará en el conocimiento existente de la formación de la escoria blanca, así como en sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas, y la forma en la que éstas influyen a la hora de su incorporación en los morteros de albañilería.

2.3. LAS ESCORIAS BLANCAS (LFS) Y SU PAPEL EN LA CONSTRUCCIÓN

Durante la fabricación siderúrgica, ya sea en un estado intermedio o final, aparece un producto que sobrenada y flota en la superficie de los caldos líquidos de las aleaciones férreas y que es sólido una vez enfriado; es a éste material al que de forma cotidiana se denomina escoria siderúrgica. Cuando la escoria se forma en la fase de afino o metalurgia secundaria, es conocida como escoria blanca o LFS (Ladle Furnace Slag), tal y como se incluye en la Figura 14.

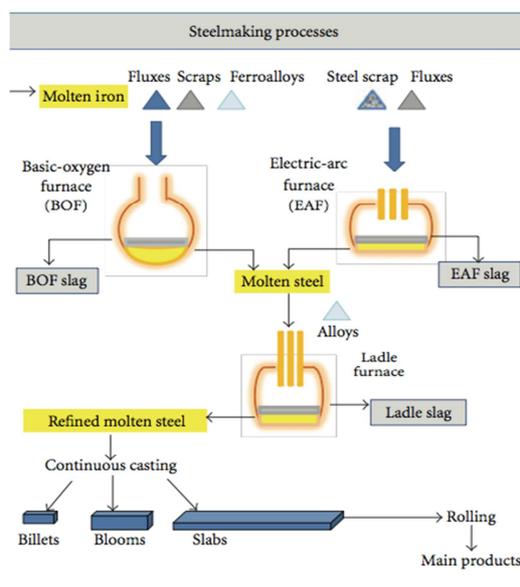


Figura 14. Escorias generadas en el proceso siderúrgico LD y HEA [Yildirim y Prezzi, 2011]

2.3.1. TIPOLOGIAS DE LA ESCORIA BLANCA (LFS)

Como se ha comentado anteriormente, tanto la fabricación del acero común como el especial y de alta aleación, se compone de dos etapas de afino tras la fusión: una primera denominada metalurgia primaria que se realiza en hornos de arco eléctrico y la segunda denominada metalurgia secundaria, que se realiza en el horno-cuchara.

Las diferencias fundamentales entre la fabricación de acero común y acero especial radican en la etapa de afino, mientras que en el caso del acero inoxidable, su fabricación se diferencia desde la etapa inicial, que generalmente se realiza en atmósfera controlada de argón para evitar la oxidación del cromo.

En la Tabla 2 se indican las diferencias más importantes en la fabricación de los diferentes aceros:

	ACERO COMÚN	ACERO ESPECIAL		ACERO INOXIDABLE
AFINO PRIMARIO	<ul style="list-style-type: none"> • Soplado Oxígeno • Defosforación 	<ul style="list-style-type: none"> • Soplado Oxígeno • Defosforación 		<ul style="list-style-type: none"> • Descarburación
AFINO SECUNDARIO	<ul style="list-style-type: none"> • Desoxidación • Desulfuración 	<p>Con vacío</p> <ul style="list-style-type: none"> • Desoxidación • Desulfuración • Control H₂ • Control N₂ • Metalurgia inclusiones 	<p>Sin vacío</p> <ul style="list-style-type: none"> • Desoxidación • Desulfuración • Metalurgia inclusiones 	<ul style="list-style-type: none"> • Desulfuración

Tabla 2 . Principales fases en el proceso de fabricación del acero [IHOBE, 1999]

Con el objetivo de eliminar las impurezas del caldo del acero, se le somete a un proceso de afino, comprendido por dos etapas. Una primera conocida como afino primario (afino ácido) llevada a cabo en el horno EAF o en el LD; y una segunda etapa llamada afino básico o secundario que se realiza en el horno cuchara.

Durante la primera etapa se lleva a cabo el proceso con afino ácido contemplando las fases de soplado con oxígeno, defosforación y formación de la escoria.

La materia prima del proceso de la segunda etapa de afino es el caldo fundido, procedente del horno de arco eléctrico (EAF) o LD. Este fundido, ya en el horno cuchara, se vuelve a cubrir con una escoria reductora y se agita continuamente con el soplado de gas inerte, normalmente argón. Este soplado se utiliza para homogeneizar la composición química del líquido fundido y su temperatura, evitar la oxidación secundaria del líquido fundido y facilitar el desplazamiento de las inclusiones metálicas hacia la escoria. En esta fase tiene lugar la desulfuración del líquido fundido, que se produce por combinación con calcio y contacto del líquido fundido con la cal existente en la escoria blanca [Setién et al., 2009].

El proceso de afino básico contempla las siguientes etapas:

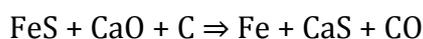
- Desoxidación
- Desulfuración
- Control de Nitrógeno
- Control de Hidrógeno
- Metalurgia de inclusiones

Así, cuando la carga de acero líquido se vacía del Horno Eléctrico de Arco (o desde el Convertidor al oxígeno LD, BOF de sus siglas en inglés) hasta el interior del Horno Cuchara (en el cual se introducen materiales formadores de una escoria básica) se forma en la superficie del caldo una espuma a la que, una vez enfriada se le denomina “escoria blanca”.

La densidad de éstas escorias (que se encuentran mayormente en estado líquido) es notablemente menor que la del caldo férreo, por lo que la flotación está garantizada. Además, su función durante el proceso de fabricación del acero y de sus derivados es la siguiente [Rodríguez, 2008]:

- La ausencia de contaminación del caldo por los gases procedentes de la atmósfera, está asegurada, pues la escoria protege al líquido férreo.
- Por ende, se evitan gradientes térmicos de temperatura altos en el metal en estado líquido, al quedar aislado térmicamente.
- Propicia reacciones químicas que mejoran las características del metal.

La fase de desulfuración es especialmente importante. La presencia de azufre es perjudicial porque forma sulfuro de hierro (FeS) que funde a 1190 °C y origina con el hierro un eutéctico cuyo punto de fusión es muy bajo (988°C). El sulfuro y el eutéctico solidifican formando membranas que envuelven los cristales de hierro solidificados anteriormente a temperaturas de 1535 °C. El acero resultante, si es forjado o laminado a temperaturas comprendidas entre 1000-1300 °C, presenta fragilidad en caliente apareciendo numerosas grietas durante el proceso. Este fenómeno se produce como consecuencia de la fusión del eutéctico y del sulfuro de hierro, haciendo que los cristales de hierro pierdan cohesión. La desulfuración se produce por adición de calcio al líquido fundido con la escoria reductora, en presencia de una cantidad suficiente de óxido de calcio y carbón según la siguiente reacción:



La desulfuración es más eficaz cuanto más básica sea la escoria, y menor sea su contenido de óxido de hierro. Por ello, con la finalidad de asegurar la basicidad de la escoria, su composición en CaO-MgO se sitúa alrededor del 66%-70%. De hecho, el rol del CaO es precisamente el de asegurar la basicidad del proceso, mientras que al MgO se le atribuye la protección de las paredes del refractario del horno cuchara [Setién et al., 2009].

Los puntos de fusión del CaO y del MgO son aproximadamente 2800 y 2600°C respectivamente, lo que deriva en la imposibilidad de alcanzar el objetivo de que coexistan en estado líquido la escoria y el acero (punto de fusión de la escoria $\approx 1200^\circ\text{C}$). Para dar solución a este impedimento la escoria “se satura”, siendo el compuesto saturado la cal. Es por esta razón por la que se obtienen escorias saturadas en mayor o menor medida.

Existen actualmente dos métodos de saturación de la escoria, y por ende dos tipos de escoria blanca [Yildirim y Prezzi, 2011]:

- Escoria blanca saturada en sílice
- Escoria blanca saturada en alúmina

Las escorias blancas se saturan de forma principal en uno de los dos métodos, y se compensa con el complementario para asegurar la saturación total.

Ambas escorias, aunque análogas en composición química cualitativamente hablando, pueden llegar a ser y comportarse como dos materiales bastante diferentes si observamos el aspecto cuantitativo. En consecuencia, a la hora de su empleo y manipulación, se requiere conocimiento acerca de las diferentes prácticas y operaciones de afino, llevadas a cabo en las acerías, que producen las escorias blancas como subproducto.

La adición de sílice o alúmina durante la etapa de desulfuración forma silicatos de calcio o aluminatos de calcio.

La elección de un método de saturación u otro radica esencialmente en una cuestión económica. La práctica tradicional y habitual; al menos en lo que se refiere al Estado Español, es la obtención de escorias blancas saturadas en sílice, lo que conlleva la necesidad de utilizar sílice pura, y por lo tanto un elevado coste económico asociado.

En cambio, en algunos países como Suecia [Adolfsson et al., 2011] o Norteamérica [Yildirim y Prezzi, 2011], el hábito es la saturación de las escorias blancas mediante alúmina. Este método, completamente novedoso en España (puesto que únicamente dos de las acerías actuales lo emplean, y no en todas sus plantas), es con diferencia más asequible que el anterior, puesto que la alúmina, procedente de

la bauxita (y siempre libre de impurezas, como por ejemplo los “venenos” típicos del acero como el As, Sb, P, S, B, Sn, Cu...) es más económica.

A pesar de esta indiscutible ventaja, el uso de este método, impuesto hace relativamente poco tiempo, apenas tiene alcance mundial entre las acerías del 20%-30%. Una cierta mentalidad conservadora del sector basada en su arraigada tradición, junto con una coyuntura económica delicada, genera desconfianza a la hora de aventurarse hacia nuevos procesos, aunque ello suponga, en principio, un abaratamiento en los costes de producción de la escoria y, por consiguiente, del acero.

No obstante, esta técnica forma parte del futuro de las acerías españolas y mundiales. La reducción de costes, tanto en el proceso de producción como en el producto final, es sin ninguna duda un claro condicionante que implicara, tarde o temprano su empleo mundial.

A continuación se profundizará en aspectos y propiedades de ambos tipos de escorias blancas, que resultan relevantes para un conocimiento exhaustivo del material y de su comportamiento. Todo ello en el ánimo de poder emplearlas posteriormente en aplicaciones de cierta exigencia prestacional, como son los morteros de albañilería.

2.3.2. PROPIEDADES DE LA ESCORIA BLANCA (LFS)

Morfología y propiedades físicas

La identificación de la morfología final de las escorias blancas es un proceso continuo que comienza de forma inmediata tras su descarga y continúa con la escoria solidificada y almacenada en los patios de las acerías. En primer término se presenta el tipo más habitual, de escorias saturadas en sílice.

Tras el vertido de la vagoneta de transporte, en la superficie del acopio de escoria, la temperatura es de unos 210°C, mientras que en el interior aún se encuentra incandescente, tal y como muestran las Figuras 15 y 16.



Figura 15. LFS recién volcada [Branca et al., 2009]



Figura 16. Interior de la LFS recién volcada [Branca et a.l, 2009]

Durante este proceso de enfriamiento, la LFS es inicialmente una masa monolítica sólida que se rompe en piezas de, aproximadamente, una pulgada. Estas fracturaciones se producen debido al gradiente térmico del enfriamiento. Posteriormente, la transformación del $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ a $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ a una temperatura cercana a los 500°C [Drissen y Art, 2000] produce la pulverización de la masa. Esta morfología permanece constante si la escoria se mantiene en un lugar seco y protegido a temperatura ambiente. Según los estudios del Doctor Tossavainen [Tossavainen et al., 2007] un enfriamiento rápido de la escoria, logra un material prácticamente amorfo, estable volumétricamente, quebradizo y poroso, con una densidad menor ($2,76 \text{ g/cm}^3$ frente a $3,03 \text{ g/cm}^3$) y una superficie BET (procedimiento de medición de la superficie específica mediante la adsorción de un gas [Brunauer et al., 1938]) mayor ($0,81 \text{ m}^2/\text{g}$ frente a $0,75 \text{ m}^2/\text{g}$) después del enfriamiento.

Después de tres horas y media la parte inferior del acopio es completamente polvo (Figura 17), excepto una pequeña parte de la zona superior que aún se conserva más compacta. La temperatura aumenta desde el fondo hasta la parte superior del acopio y, finalmente, la escoria blanca se transforma en polvo, fácilmente transportado por el viento [Manso et al., 2005].

Se produce una hidratación del material durante las siguientes horas, especialmente si la lluvia está presente. En este punto, el fenómeno de meteorización o pulverización continúa. Tras 24 horas el proceso de meteorización es prácticamente completo y la temperatura media de la escoria es de 40°C [Branca et al., 2009]. El color de estas escorias es grisáceo, son suaves al tacto y cuentan con pequeñas inclusiones metálicas [Rodríguez et al., 2013].



Figura 17. Morfología de la LFS en su estado final [Branca et al., 2009]

Por lo tanto, las escorias blancas tienen una elevada proporción de finos. Cuanto más fina es la escoria, mejores propiedades cementicias adquiere. Por el contrario, el elevado porcentaje de finos dificulta su manipulación y la hace inadecuada como árido [Shi., 2002].

La superficie específica de este tipo de escorias se encuentra entre 2,664 y 3,091 cm^2/g [Manso et al., 2005] [Rodríguez et al., 2009], valores cercanos al del cemento Portland que varía entre 3 y 4 cm^2/g . La finura del cemento es generalmente mayor, pero no suficiente como para que impida que la escoria blanca suponga una posibilidad en cuanto a la sustitución parcial por cemento Portland en morteros (u otras matrices cementicias) sin ocasionar problemas asociados a la diferencia de tamaños mencionada [Akinmusuru, 1991] [Manso et al., 2005] [Muhmood et al., 2009].

La literatura especializada recoge la apariencia de las escorias blancas bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM) y las Figuras 18 y 19 presentan algunos ejemplos donde las escorias blancas están compuestas por partículas tabulares heterométricas de baja esfericidad y sub-redondeadas. Estas partículas son masivas y a escala microscópica se disponen en agregados desorientados con una cohesión media-baja en los que se da una elevada porosidad intergranular con morfología irregular.

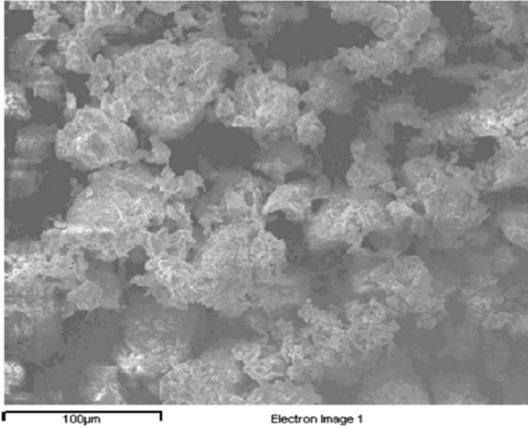


Figura 18. LFS bajo la técnica SEM [Manso et al., 2005]

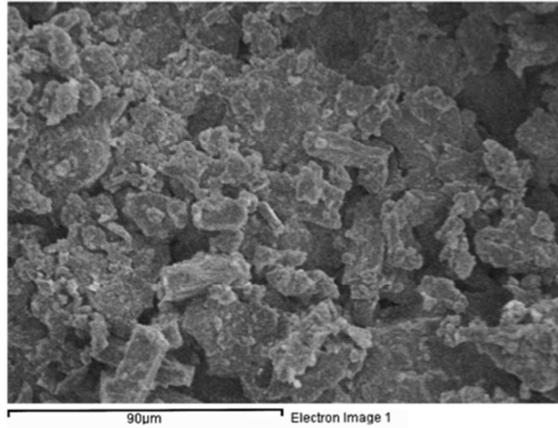


Figura 19. LFS bajo la técnica SEM [Seti3n et al., 2009]

El an3lisis granulom3trico de ambos estudios (doctores Manso y Seti3n, respectivamente) confirman la prevalencia de agregados de part3culas de tama3os entre 50 y 60µm, sobre otras m3s peque3as de entre 3 y 10µm; siendo las part3culas m3s elementales menores a 2,5µm (Figura 20). La distribuci3n final de la granulometr3a de la escoria blanca es el resultado de un proceso dinámico de hidrataci3n de ciertos componentes [Manso et al., 2005] [Seti3n et al.,2009] [Manso et al., 2011].

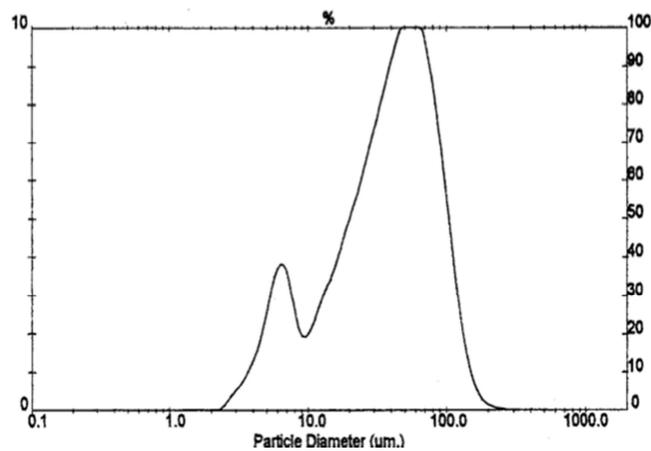


Figura 20. An3lisis granulom3trico LFS [Manso et al., 2005]

Aspectos como el procesamiento, la superficie espec3fica o la molienda pueden tener influencia sobre las propiedades f3sicas de las escorias blancas; y a este respecto han estudiado el Doctor Caijun Shi [Shi, 2002] y la Doctora Papayianni [Papayianni y Anastasiou, 2012]. El trabajo de la Doctora Papayianni concluye que

las densidades de las escorias blancas no varían de forma significativa al aumentar la finura; los valores se encuentran entre 2560 y 2590 kg/m³ [Papayianni y Anastasiou, 2006] [Rodríguez et al., 2009] [Papayianni y Anastasiou, 2010] [Manso et al., 2011]. En cuanto a la superficie específica el tamizado de escorias lo aumenta pero, en cambio, la molienda produce una granulometría mucho más uniforme.

Estas son, en general, las propiedades físicas y la morfología de las escorias blancas típicamente encontradas en nuestro país. En cambio, otros trabajos [Yildirim y Prezzi, 2011] recogen otra morfología muy diferente de escorias blancas, poco habitual, pero no por ello menos importantes, y que como tales se hace necesario conocer y recoger para el conocimiento común, pues también son la base de las investigaciones de la presente Tesis Doctoral.

Es precisamente en esta ocasión, en la que entra en juego el hecho de que las escorias estén saturadas en sílice o alúmina tal y como se apuntaba en apartados anteriores. Es destacable cómo la morfología que se muestra a continuación (Figuras 21-23) corresponde a una escoria saturada en alúmina (22,59%), mientras que las propiedades y morfologías descritas anteriormente aluden todas ellas, de forma general, a escorias con contenidos en alúmina bajos (o, al menos, no muy elevados) y altos contenidos en SiO₂.

Las escorias blancas saturadas en alúmina no sufren un proceso de meteorización tan severo como las anteriores (saturadas en sílice) debido a su menor proporción de SiO₂ y, en consecuencia, β -Ca₂SiO₄. Por lo tanto se genera una escoria con una morfología diferente, que ahora aparece, compuesta por tres tamaños diferentes: grava, arena y polvo [Yildirim y Prezzi, 2011]. La Figura 21 muestra las partículas de grava de la escoria blanca saturada en alúmina.



Figura 21. Partículas de tamaño grava de la LFS saturada en alúmina [Yildirim y Prezzi, 2011]

La forma de éstas partículas varía desde redondeadas hasta angulares. Se observan partículas laminares y gruesas. En cuanto al tacto, poseen diferentes asperezas y multitud de esquinas en las partículas angulares y voluminosas. La mayor parte de las partículas laminares tienen formas irregulares con baja esfericidad y puntiagudas.

Las partículas de arena y polvo de este tipo de escoria blanca, muestran ambas formas redondeadas y angulosas, así como láminas irregulares. La mayoría de la arena presenta una superficie extremadamente rugosa, con estructura cristalina laminar y porosa [Yildirim y Prezzi, 2011] (Figuras 22 y 23). Los autores concluyen que este tipo de morfología presenta unas adecuadas características de fricción.

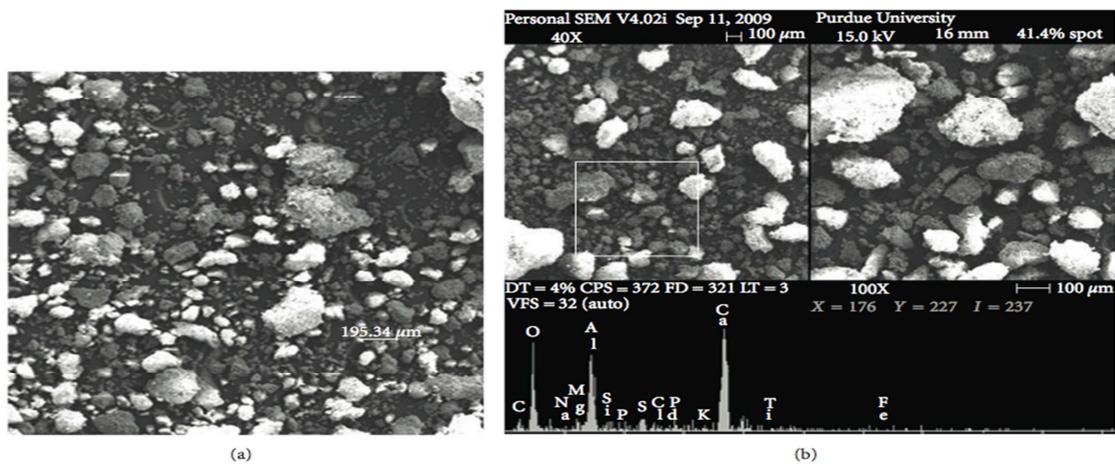


Figura 22. Micrografía SEM de LFS saturada en alúmina. (a) morfología de las partículas de tamaño arena y polvo (b) partículas con su análisis elemental [Yildirim y Prezzi, 2011]

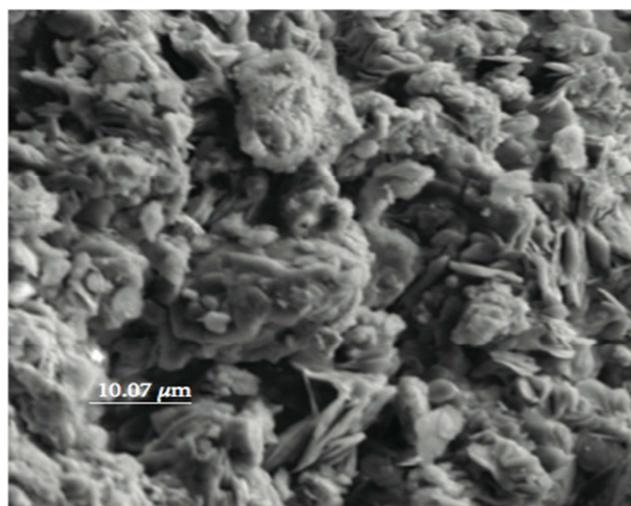


Figura 23. Micrografía SEM de la textura superficial de las partículas de arena de la LFS saturada en alúmina [Yildirim y Prezzi, 2011]

Composición química

La información sobre la composición química de la escoria blanca en la literatura es amplia. No obstante, es lógico pensar que varíe en función de cada colada. Además, las condiciones locales, las diferentes prácticas durante la fabricación, e incluso las variaciones metálicas de la chatarra, pueden afectar de forma significativa a la composición química de la escoria generada [Shi, 2002] [Posch et al., 2002] [Shi y Shunfu, 2003] [Tossavainen et al., 2007] [Bougara et al., 2010].

Por otro lado, el material empleado en el proceso de desoxidación (SiO_2 o Al_2O_3) es un factor clave en la formación de la composición química de estas escorias. En cualquier caso, los distintos tipos de escoria blanca comparten características comunes [Shi, 2002] [Yildirim y Prezzi, 2011], como la presencia de silicato dicálcico (en cualquiera de sus distintos polimorfos), aluminatos cálcicos, cal libre y periclasa. Si bien es cierto, en función del agente desoxidante empleado, la preponderancia de los silicatos o aluminatos será mayor.

Como resultado, típicamente, la escoria LFS está constituida por óxidos de calcio, silicio, magnesio y aluminio [Shi y Qian, 2000] [Serjun et al., 2013]. El óxido de manganeso (MnO) puede también alcanzar niveles significativos, dependiendo del grado del acero producido [Adolfsson et al., 2011]. Generalmente, el contenido de FeO es bajo (<5%), y el de Al_2O_3 , el SiO_2 y el CaO altos [Shi, 2002]. Aunque las variaciones que pueden producirse por los factores citados en párrafos anteriores no son cualitativas, sí lo son de forma cuantitativa. En su trabajo sobre escorias de acería, Shi [Shi, 2004] afirma cómo los compuestos de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO y FeO en las escorias blancas están comprendidas en los rangos de 30%-60%, 2%-35%, 5%-35%, 1%-10% y 0,1%-15% respectivamente. A pesar de estos rangos tan amplios, no todas las investigaciones referenciadas están en consonancia con ellos (Tabla 3), lo que invita a pensar que ésta ciencia no acaba aquí.

En general, los óxidos de aluminio y silicio constituyen los óxidos principales del proceso de la escoria blanca, que de forma conjunta suponen aproximadamente el 40% del peso total (el 60% restante lo componen el CaO y el MgO). Los compuestos minoritarios, por lo tanto, son los óxidos alcalinos, de hierro, de manganeso y de titanio, sulfuros, fluoruro de calcio y otros menos significativos [Setién, 2009].

En la Tabla 3, se muestran las composiciones químicas de escorias LFS estudiadas por otros autores, donde pueden discernirse los cambios cuantitativos ya aludidos.

		%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%MgO	%FeO	%Fe ₂ O ₃	%SO ₃	%MnO	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%CaO libre	%MgO libre	
EB2	[Quian et al., 2002]	49,5	19,59	12,3	7,4	*	0,9	*	1,4	*	0,4	2,5	*	
	[Papayianni y Anastasiou, 2006]	54,1	32,5	2,50	5,55	1,72	*	*	*	*	*	*	*	
	[Branca et al., 2009]	51	17,65	11,36	13,2	*	0,71	2,30	*	2,51	*	*	*	
	[Rodríguez et al., 2009]	56	17	11	10	*	*	*	*	*	*	*	*	
	[Setién et al., 2009]	50,5-57,5	12,6-19,8	4,3-18,6	7,5-11,9	*	1,6-3,3	*	0,4-0,5	0,3-0,9	0-0,01	3,5-19	*	
	[Papayianni y Anastasiou, 2010]	37,4	50,1	1,62	4,25	2,37	*	0,20	*	*	*	*	0,80	*
	[Montenegro et al., 2013]	56,7	17,7	6,67	9,73	*	2,19	*	*	*	*	*	12	8
		54	14,3	10,3	16,5	*	1,77	*	*	*	*	*	5	14
	[Manso et al., 2013]	58	17	12	10	*	*	1	*	*	*	*	*	*
	Valores mínimos	37,4	2	1,62	4,25	1,72	0,71	0,2	0,4	0,3	0	0,80	8	
Valores máximos	60	50,1	18,6	16,5	2,37	3,3	2,30	1,4	2,51	0,4	12	14		
EB1	[Nicolae et al., 2007]	49,6	14,7	25,6	7,9	0,44	0,22	0,80	0,40	*	0,20	*	*	
	[Tossavainen et al., 2007]	42,5	14,2	22	12,6	0,5	1,1	*	0,2	*	*	*	*	
	[Adolfsson et al., 2011]	40	5	32,5	5,9	4,8	*	*	*	0,6	*	*	*	
	[Yildirim y Prezzi, 2011]	47,52	4,64	22,59	7,35	7,61	*	2,28	1	0,33	0,09	*	*	
	Valores mínimos	40	4,64	22	5,9	0,44	0,22	0,80	0,2	0,33	0,09	*	*	
	Valores máximos	49,6	14,7	32,5	12,6	7,61	1,1	2,28	1	0,66	0,20	*	*	

* Información no disponible

Tabla 3. Composición química de escorias blancas (LFS)

Tal y como se apuntaba en párrafos anteriores, el contenido en hierro y sus óxidos es bajo y el contenido global de cal es del orden del 50% o superior, la mayor parte de la cual se presentará en forma de silicatos y aluminatos, con menor presencia de alúmina y magnesia.

Según lo anteriormente referido, sabemos que la etapa de afino a la que se somete al acero líquido, conlleva la adición de sílice (SiO_2) o alúmina procedente de la bauxita (Al_2O_3) a la escoria. Esta adición se verá reflejada en la composición química de las escorias. Los datos de la tabla anterior, muestran la existencia de escorias con una mayor cantidad de alúmina y otras con defecto de la misma (viéndose incrementada la de SiO_2). En resumen, cuando la adición utilizada es SiO_2 la escoria consistirá básicamente en CaO y SiO_2 (con bajas concentraciones de Al_2O_3), mientras que en el caso contrario la composición estará basada generalmente en CaO y Al_2O_3 , como cabría esperar.

La escoria LFS de horno cuchara proveniente, tanto de la vía de horno eléctrico de arco como de la vía convertidor LD (BOF) (no existe diferencia significativa entre ambas), posee un índice de basicidad ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) entre 1,5 y 3 unidades, con una notable presencia de cal libre y magnesia libre [Shi, 2002].

Otro aspecto que puede tener influencia sobre la composición química de las escorias blancas lo ha estudiado la Doctora Papayianni [Papayianni y Anastasiou, 2012] en su trabajo “Effect of granulometry on cementitious properties of ladle furnace slag” y el Doctor Caijun Shi [Shi, 2002] en “Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from Steel production”. En sendas investigaciones se analizan las propiedades químicas de escorias tamizadas, e incluso molidas, según diferentes granulometrías, tal y como se recoge en la Tabla 4.

		DESCRIPCIÓN	CaO (%)	CaO libre (%)	SiO ₂ (%)	SiO ₂ reactiva (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
[Shi, 2002]	LFS100	LFS cribada para pasar tamiz de 100µm	57%	*	26,8	*	5,2	3,2	1,6
	LFS200	LFS cribada para pasar tamiz de 200 µm	56,6	*	26,9	*	4,3	3,9	1
	LFS325	LFS cribada para pasar tamiz de 325 µm	55,9	*	26,4	*	4,7	4,2	1
[Papayianni y Anastasiou, 2012]	LFS45	LFS cribada por tamiz de 45 µm	55,9	0,9	23,2	18	1,3	6,8	1,6
	LFS21%	LFS molida para retener un 21% del material en tamiz de 45 µm	55,7	0,8	26,1	20,5	2	4,3	1,5
	LFS100	LFS cribada por tamiz de 100 µm	55,6	0,6	23	17,9	1,3	6,7	1,7

* Información no disponible

Tabla 4. Composición química LFS según su finura

A la vista de estos resultados, cabe destacar que las muestras presentan similar composición química, a pesar de su diferencia granulométrica. Únicamente el CaO disminuye ligeramente con la finura; el MgO, en cambio, aumenta ligeramente.

La presencia de SiO₂ reactiva por encima del 25% [UNE 80-225] en la LFS implica la posibilidad de mostrar propiedades hidráulicas y cementantes como conglomerante [Malhotra y Mehta, 1996], por lo que según los resultados, el potencial cementicio de los finos de las escorias blancas aumenta significativamente con la finura [Shi, 2002]. Además, a pesar de que la composición química parece no alterarse por el proceso de molido, la SiO₂ reactiva es ligeramente superior para la escoria molida. (Tabla 4).

Por otra parte, el lixiviado es el líquido producido cuando el agua percola a través de cualquier material permeable, como puede ser la escoria blanca. Puede contener tanto materia en suspensión como disuelta, aunque generalmente se da en ambos casos.

La literatura es escasa en cuanto a este tema se refiere; lo que incita a pensar que no existen problemas en este aspecto. Pero el temor de que algunas escorias sean medioambientalmente peligrosas (lixiviación de metales pesados), es algo que debe ser considerado. Un enfriamiento rápido puede resultar en una escoria amorfa, que encapsule metales y óxidos, y en consecuencia disminuya la solubilidad de metales pesados [Tossavainen y Forssberg, 2000]. Según el Doctor Tossavainen [Tossavainen et al., 2007] esto hace pensar que un enfriamiento controlado pueda significar un método para influir en la transformación del material y sus minerales y por lo tanto en la solubilidad de elementos como el cromo. Los componentes químicos que contienen cromo hexavalente (Cr⁶⁺) son generalmente considerados mucho más tóxicos que aquellos que contienen la forma trivalente del mismo (Cr³⁺) [Plunkett, 1976] [Windholz, 1976]. De acuerdo con Lee y Nassarella [1998], el Cr⁶⁺ se forma normalmente a bajas temperaturas y el enfriamiento rápido reduce su formación limitando la cinética de reacción.

Los resultados obtenidos en el test de lixiviación llevado a cabo en el trabajo anterior [Tossavainen et al., 2007] muestran que la solubilidad de elementos como el cromo, molibdeno y vanadio es muy baja. Además, el lixiviado del cromo no se previene por un enfriamiento rápido acorde con el diario oficial de las comunidades Europeas [Official Journal of the European Communities, 2003]

Las diferencias en la composición química implican fases mineralógicas distintas en unas y otras y, por ende, comportamientos desiguales.

Composición mineral

La formación de cristales es función tanto de la composición química del caldo de acero como de su enfriamiento. Las escorias blancas, son escorias casi completamente cristalinas ($\approx 90\%$) [Manso et al., 2005] debido a su lento enfriamiento hasta la temperatura ambiente en los acopios de escoria dispuestos en las inmediaciones de las acerías [Adolfsson et al., 2011] [Yildirim y Prezzi, 2011].

A este respecto, la Universidad Tecnológica de Lulea (Suecia) estudió el efecto del enfriamiento en la mineralogía de las escorias blancas (entre otras) y mostró cómo éstas, sometidas a un enfriamiento rápido, se mostraban prácticamente amorfas, pasando de un estado líquido a sólido (con una estructura que puede recordar a la desordenada de un líquido congelado, llamado también estado vítreo) sin desarrollar significativa estructura cristalina de largo alcance [Lea, 1983] (contenido amorfo inicial del 18% y con contenido amorfo del 98% tras enfriamiento rápido), con la excepción de una fase cristalina correspondiente al MgO (periclasa) [Tossavainen et al., 2007].

A través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), se identifican dos fases: una matriz amorfa compuesta por sílice, calcio y aluminio que contiene pequeños fragmentos cristalinos de MgO encontrándose las partículas perfectamente distribuidas. De acuerdo a cálculos termodinámicos, se estima que la forma amorfa del MgO ha comenzado aproximadamente a los 1800°C . Solo aproximadamente el 38% del total del MgO se encuentra presente en el líquido de la escoria a 1400°C . El 60% restante habrá cristalizado anteriormente como MgO puro. Figuras 24, 25, 26.

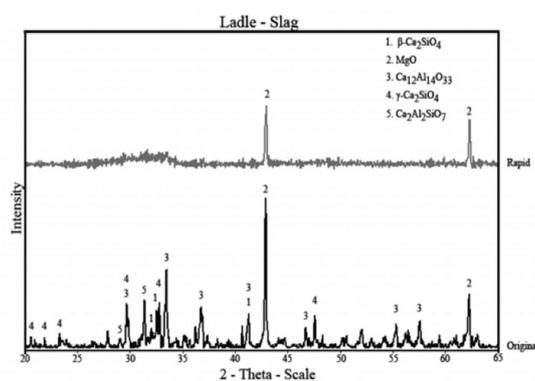


Figura 24. DRX LFS antes y después del enfriamiento rápido [Tossavainen et al., 2007]

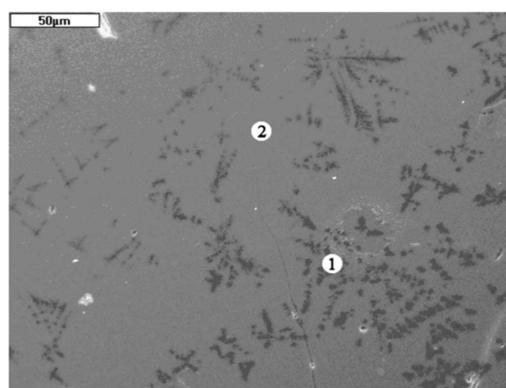


Figura 25. SEM LFS. Fragmentos negros (1) de MgO en una matriz (2) con altos contenidos de Ca, Si y Al [Tossavainen et al., 2007]

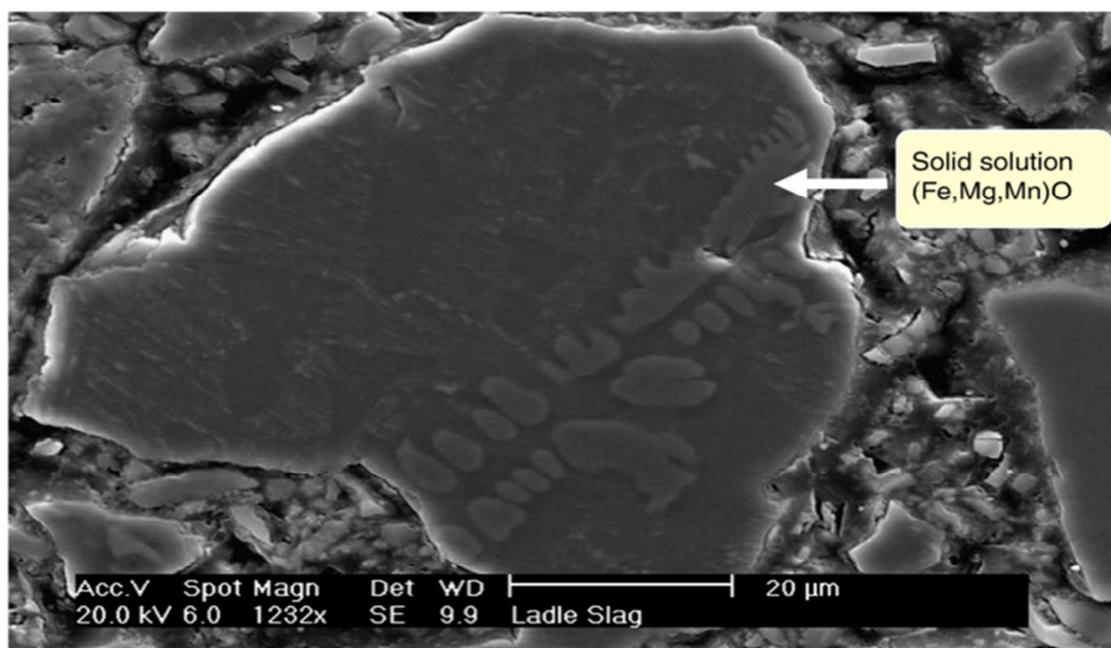


Figura 26. SEM de LFS con contenido de solución sólida de $(Fe,Mg,Mn)O$ [Tossavainen et al., 2007]

A pesar de ello, la investigación concluye que las escorias blancas tienden a cristalizar debido a su composición química inherente.

Las fases cristalinas aparecen principalmente debido a esa composición química y a su lento proceso de enfriamiento. La carga de materia prima en los hornos de las acerías, varían de unas a otras y por lo tanto las variaciones en la composición química y, por ende, de las fases mineralógicas, también son de esperar [Yildirim y Prezzi, 2011]. La literatura ha identificado una variedad de fases minerales en las escorias blancas que quedan plasmadas en la Tabla 5. Las Figuras 27-34, reflejan algunos de los patrones DRX asociados.

FASE MINERAL	FÓRMULA	[Quian et al., 200]	[Manso et al., 2005]	[Nicolae et al., 2007]	[Tossavainen et al., 2007]	[Branca et al., 2009]	[Setién et al., 2009]	[Adolfsson et al., 2012]	[Manso et al., 2011]	[Montenegro et al., 2013]	[Yildirim y Prezzi, 2011]	[Manso et al., 2013]
Portlandita	Ca(OH) ₂		**				* *		**	** *	***	**
Mayenita	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃				**	**	* **	***	**	* *	***	**
Larnita	Ca ₂ SiO ₄	**	***				*** **		***		**	
Cal libre	CaO										**	
Periclasa	MgO	**	*		**	***	** **		*	** ***	**	**
Wollastonita	(Ca,Fe)SiO ₃						*** **		***		**	
Calcita	CaCO ₃									* *	*	**
Uvavorita	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃										**	
Fase Q	Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈							***				
Aluminato tricálcico	Ca ₃ Al ₂ O ₆			***			* **	**	**			
Westita	FeO							*				
Silicato dicálcico	β-Ca ₂ SiO ₄				**	***						
γ-Silicato cálcico	γ-CaSiO ₃			**		***					*	
Gehlenita	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇				**		* *		*	* *	*	*
Fluorita	CaF ₂		***				*** **		***	***	***	***
Calcio Olivina	Ca ₂ SiO ₄						** **					
Brucita	Mg(OH) ₂						** *		*	*		*
Jasmundita	Ca ₁₁ (SiO ₄) ₄ O ₂ S										*	
Katoita	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂											
Espinela	MgAl ₂ O ₄		**						*			
Diopsida	MgCaSi ₂ O ₆		*						***			
Alita	S ₃ C; Ca ₃ SiO ₅		**									
Belita	S ₂ C; γ-Ca ₂ SiO ₄		**									

* Abundancia relativa del mineral de forma cuantitativa

Tabla 5. Composición mineralógica de escorias blancas (LFS)

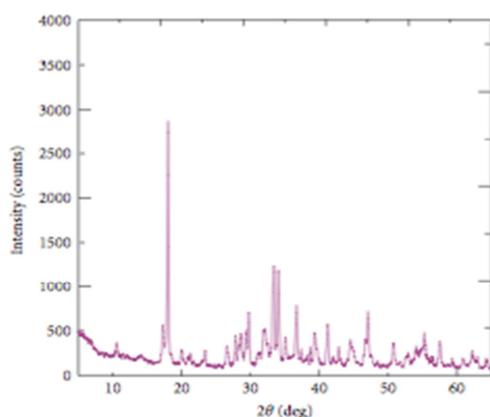


Figura 33. DRX LFS [Yildirim y Prezzi, 2011]

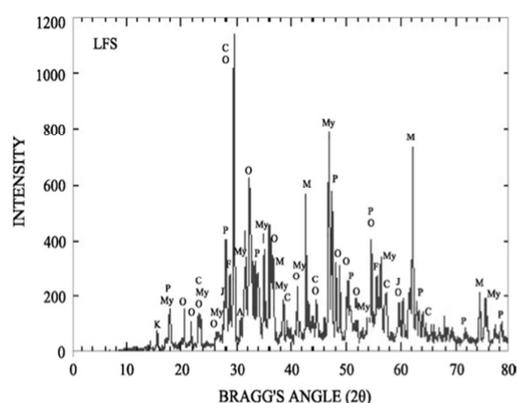


Figura 34. DRX LFS [Manso et al., 2013]

Los silicatos de calcio (con o sin muchas cantidades de aluminio o magnesio) bajo sus diferentes formas alotrópicas (diopsida, merwinita, wollastonita, larnita, bredigita, ingesonita o calcio-olivina), son los compuestos en mayor abundancia en muchas de las escorias presentadas anteriormente [Yildirim y Prezzi, 2011] [Goldring y Juckes, 1997]. Otras fases significativas son la portlandita, la periclasa y, en menores proporciones, la jasmundita, fluorita, brucita y los óxidos de hierro y aluminio. Los aluminatos (espinela, mayenita o aluminatos tricálcicos) están presentes, en consonancia con la cantidad de alúmina que contiene la escoria [Serjun et al., 2013]. Según recoge la literatura [Posch et al., 2002] el ratio de basicidad más bajo ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$), está asociado con una mayor proporción de mayenita, en comparación con el resto de aluminatos.

En cuanto a los silicatos dicálcicos [Ghosh et al., 1979], cabe referir cómo éstos pueden desarrollar características hidráulicas bajo condiciones adecuadas, pero dichas condiciones son difícilmente esperadas de forma natural.

Por otro lado, los aluminatos de calcio de la escoria pueden reaccionar fácilmente con agua, especialmente la mayenita [Raab et al., 2008]. En consecuencia, las escorias con mayor contenido en aluminatos, deberán mostrar grandes cantidades de aluminatos hidratados, tras cortos periodos de tiempo. En cambio, las escorias con pocas cantidades de aluminatos en sus composiciones, no mostrarán dichos compuestos [Setián et al., 2009]. La hidratación de los diferentes aluminatos de calcio con el agua induce la formación de hidratos como el C_2AH_8 , C_4AH_{13} , CAH_{10} y C_3AH_6 , lo que proporciona resistencia al material. De todos los hidratos citados, únicamente el C_3AH_6 (Katoita) es estable [Older, 2000], por lo que el resto de hidratos derivan en él. El hecho de que los aluminatos de calcio reaccionen con el agua, obliga a reconsiderar el método de manipulación de la escoria, concretamente en términos de evitar cualquier exposición al agua o humedad [Adolfsson et al., 2011]. La fase espinela no muestra propiedades hidráulicas y es

considerada como un compuesto no activo [Setién et al., 2009].

De forma semejante a lo expuesto en el apartado de “Composición química”, el Doctor Shi [Shi, 2002] y la Doctora Papayianni [Papayianni y Anastasiou, 2012] realizaron investigaciones acerca de la influencia de la granulometría en el aspecto mineralógico. La Tabla 6 y las Figuras 35 y 36 muestran las fases identificadas y los patrones de difracción (DRX) obtenidos. La identificación de las muestras es la misma que la descrita en el apartado “Composición química”.

COMPONENTE MINERAL	LFS100	LFS200	LFS325
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	**	***	**
$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	**	**	*
$54\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 16\text{SiO}_2$	*	*	*
$11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaF}_2$	*	***	*
$\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	***	*	***
$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$	*	*	*
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	*	*	*
CaF_2	*	*	*
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	*	*	*

* Abundancia relativa del mineral de forma cuantitativa

Tabla 6. Composición mineralógica LFS según su finura [Shi, 2002]

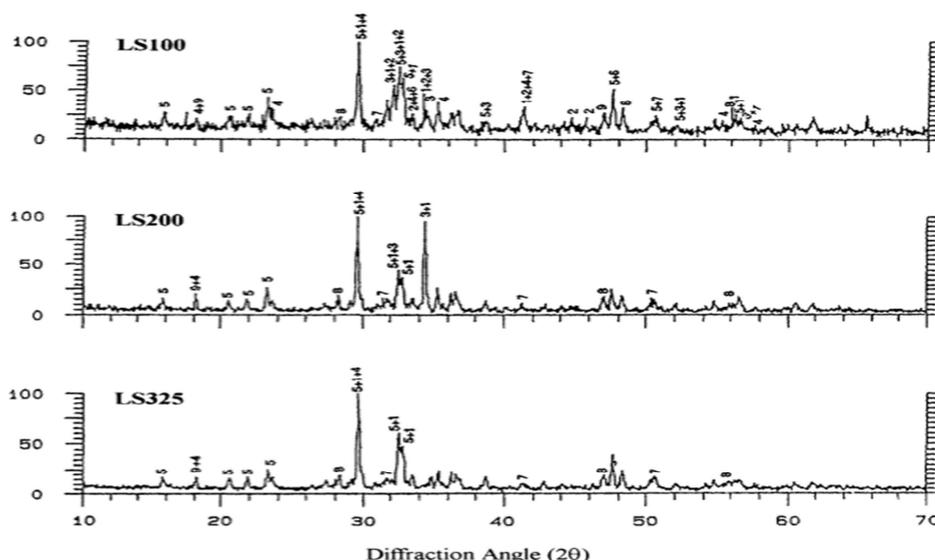


Figura 35. DRX LFS según su finura [Shi, 2002]

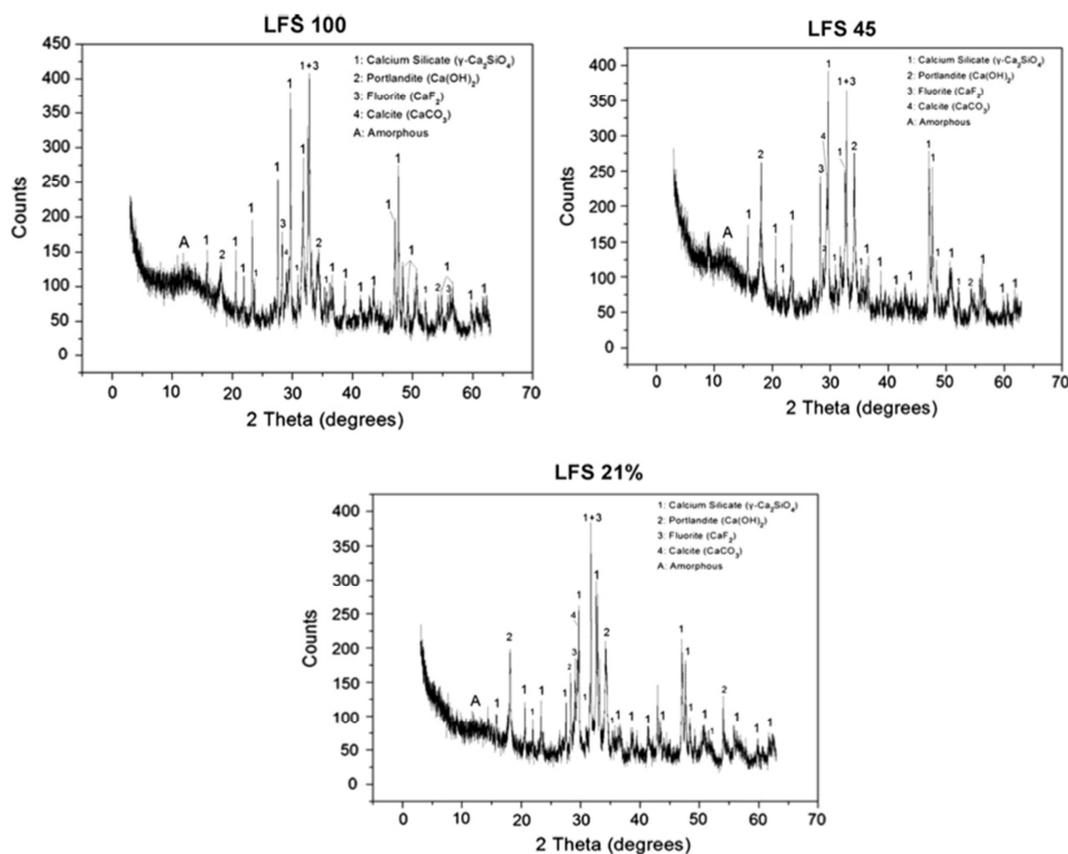


Figura 36. DRX LFS según su finura [Papayianni y Anastasiou, 2012]

La fase más abundante presente en las tres granulometrías son los silicatos dicálcicos y, en menor medida, la portlandita, fluorita, calcita y material amorfo. Este hecho coincide tanto para la Doctora Papayianni como para el Doctor Shi.

Se puede afirmar, aunque no de modo cuantitativo, que el contenido de material y mineral amorfo puede variar según que las escorias sean únicamente tamizadas o también sufran moliendas.

En el caso de las primeras, el contenido de portlandita detectada [Papayianni y Anastasiou, 2012], muestra similares contenidos (6%), en cambio en la muestra molida está menos presente (2,63%). El contenido en brucita es bajo para todos los casos, mientras que el carbonato cálcico es 3,71% para LFS100, 3,73% para LFS45 y 0,95% para la escoria molida LFS21%. La presencia de portlandita sugiere una cierta capacidad cementicia.

De los minerales encontrados por el Doctor Shi [Shi, 2002] solo el C_3S y el $54\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 16\text{SiO}_2$ pueden mostrar propiedades cementicias bajo condiciones normales de hidratación pero su cantidad es muy reducida, lo que conlleva unas propiedades débiles en condiciones normales de hidratación.

Tanto los minerales propios de las escorias, como aquellos que surgen a partir de las reacciones de hidratación y carbonatación, tienen una enorme influencia en los aspectos relacionados con la estabilidad de estos materiales. Tanto es así, que es precisamente esta cuestión la que provoca por un lado, recelo a la hora de incorporar las escorias blancas en aspectos ingenieriles, y por otro, constantes investigaciones que tratan de comprender los mecanismos asociados.

2.3.3. APROXIMACIÓN TRADICIONAL AL ESTUDIO DE LA INESTABILIDAD DE LA ESCORIA BLANCA

Las primeras escorias de acería utilizadas presentaron fenómenos de hinchamiento debido a la hidratación del óxido de calcio y no tuvieron un desarrollo tan espectacular como las escorias de horno alto [Rubio y Carretero, 1991].

Los ensayos que se presentan a continuación (Tabla 7) son capaces de medir la calidad de las escorias en cuanto a su estabilidad. Los métodos de análisis químico fueron desechados por dar solo medidas indirectas de la estabilidad dimensional [Amaral, 1998].

ENSAYO	PROPÓSITO
1. Autoclave	Ensayo acelerado de 1 hora para dar información rápida sobre la expansión de la escoria
2. Expansión volumétrica [ASTM D4792, 1988]	Inmersión en agua por siete días para medir la expansión volumétrica
3. Determinación de la expansión de las escorias de fundición de acero [UNE EN 1744 – 1:2009]	Muestra compacta de escoria sometida a una corriente de vapor a 100°C en una cámara de vapor a presión atmosférica durante 7 días.

Tabla 7. Ensayos para verificación de expansión [Farrand y Emery, 1995]

Los áridos pueden tener sustancias que causan inestabilidad volumétrica, retardo en el fraguado, aumento del consumo de agua y desviación de las armaduras. Las sustancias nocivas que generalmente están en las normativas de los áridos convencionales son las impurezas orgánicas, arcillas, finos, sulfatos, azufre, cloruros y sulfuros.

La cal libre (CaO) y la periclasa (MgO), no están normalizados porque son sustancias poco frecuentes en áridos convencionales, pero que causan expansiones en el hormigón y pueden presentarse en áridos artificiales, principalmente en escorias de acería, porque éstas están formadas por adiciones de óxido de calcio y los hornos generalmente están revestidos con material refractario de magnesio [Amaral, 1998].

Una de las principales cuestiones que pesan sobre el empleo de la escoria blanca LFS en la ingeniería, concierne a su inestabilidad volumétrica [Goldring y Juckes, 1997] [Juckes, 2003] [Monkman et al., 2009] [Wang et al., 2010] como resultado del regado y la consiguiente exposición a los agentes atmosféricos, aire y agua.

Hasta la fecha, la literatura establece [Ortega, 2011] que los principales factores que afectan a la estabilidad volumétrica de las escorias LFS son:

- La conversión de las fases del silicato bicálcico
- La hidratación y carbonatación de la cal libre
- La hidratación y carbonatación de la magnesia libre (periclasa)

A pesar de ello, la investigación realizada en esta Tesis Doctoral, invita a la reflexión sobre otros factores que pueden afectar a la estabilidad de las escorias blancas, como por ejemplo:

- La hidratación de aluminatos

El óxido de calcio (CaO), también denominada cal libre o lima, reacciona con el agua formando hidróxido cálcico o portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). El volumen ocupado por la portlandita es menor que el ocupado por el CaO pero las partículas hidratadas formadas crecen en una orientación preferente, produciendo presión a su alrededor [Lea, 1988] [Yildirim y Prezzi, 2011]. La reactividad de la cal libre depende de la temperatura a la que es preparada. Cuando no ha sido llevada a más de 1000°C reacciona instantáneamente con el agua, pero si lo ha sido requiere un considerable periodo de tiempo para hidratarse porque forma cristales densos y compactos que poseen menor superficie específica para reaccionar con el agua [Lea, 1988]. Ramachandran [Ramachandran et al., 1964] estudió el mecanismo de hidratación del CaO y probó que cuando éste se sumerge en el agua, el CaO compacto puede hidratarse casi completamente en pocos días con un incremento de volumen del 100%. Su estudio también demostró que la hidratación de la lima por exposición al vapor de agua causa una mayor expansión que la anterior por el efecto de la temperatura. El hecho de que la lima hidrate rápido, sugiere que la mayoría de la cal libre en la escoria se hidratará en pocos días si ésta tiene acceso al agua. En cambio, puede quedar cal libre residual embebida en pequeños poros o huecos de las partículas de tamaño grava de la escoria. Los huecos con contenido

de cal libre no se hidratarán por completo si el agua no es capaz de alcanzarla a través de los conductos que lo contienen. La hidratación podría producirse si se originasen fracturas en las partículas de LFS que consigan extenderse hasta esos huecos con contenidos de cal libre [Kneller et al., 1994] [Juckes, 2003] [Shi, 2004] [Yildirim y Prezzi., 2011].

El óxido de Magnesio (MgO) o periclasa, supone una inestabilidad a lo largo del tiempo ya que se hidrata lentamente (a diferencia del CaO) causando una expansión que puede causar la rotura del elemento al cabo de meses o incluso años [Yildirim y Prezzi., 2011]. Según Lea [Lea, 1988], el grado de inestabilidad depende del tamaño de los cristales y estos a su vez de la velocidad de enfriamiento. Los cristales pequeños se hidratan rápidamente o no llegan a causar presiones internas. En el caso de enfriamiento lento se formarán grandes cristales que se hidratarán lentamente causando una gran expansión. En general, las escorias generadas en acerías con tecnologías modernas poseen contenidos de MgO bajos; pero si se emplea dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) en vez de CaO como fundente, el contenido de MgO libre aumentará, y en consecuencia la posibilidad de expansión volumétrica debido a la hidratación del MgO [Crawford y Burn, 1969] [Motz y Geiseler, 2001] [Juckes, 2003] [Yildirim y Prezzi, 2011].

Se acepta de forma general que la presencia de cal libre y magnesia en la escoria blanca puede causar problemas en elementos estructurales debido a su tardío fenómeno de expansión [Emery, 1982]. Por ello, multitud de autores han investigado y sugerido procedimientos para controlar los fenómenos de expansión, como por ejemplo el rápido enfriamiento de la escoria [Tossavainen, 2007], la exposición a las condiciones ambientales durante un periodo de, al menos, seis meses [Akin y Yilmaz, 2002] [Da Silveira et al., 2005], su uso en sistemas ternarios con material silíceo y cemento [Shi y Shunfu, 2003], o la mezcla con material inerte [Deneele et al., 2005] [Papayianni y Anastasiou, 2012].

Los factores puntualizados anteriormente, no son la causa única que justifican la falta de estabilidad de estas escorias, existen otros que pueden influir en su estabilidad, y a los que algunos autores han dedicado sus estudios. Factores físicos, como son el tamaño granulométrico de la escoria [Papayianni y Anastasiou, 2012], las diferentes condiciones de enfriamiento [Shi y Shunfu, 2003], el tamaño de grano de la cal libre o la porosidad de la escoria [Losañez, 2005] y por otro lado, factores que afectan a su carácter químico como por ejemplo el efecto de la mineralogía [Adolfsson et al., 2011].

Para conocer con exactitud el alcance de esta inestabilidad volumétrica se hace necesario analizar las posibles causas mediante los correspondientes ensayos de caracterización, estableciendo el grado de afección producido y considerar la conveniencia o no de su uso como material de construcción [Setién et al., 2009].

A continuación se describen brevemente los principales factores que se aludían en párrafos anteriores:

- ***Conversión de las fases del silicato bicálcico***

Dentro de los factores que afectan a la estabilidad volumétrica, el primero que tiene lugar en las escorias blancas es el cambio alotrópico del silicato bicálcico (SC_2) durante el enfriamiento desde la temperatura de fusión.

El SC_2 existe en la escoria fundida – alcanzando temperaturas de hasta $1600^\circ C$ - y se presenta en cuatro formas alotrópicas α , α' , β , y γ . Para todos los tipos de escoria blanca, durante el proceso de enfriamiento desde elevadas temperaturas ($\approx 1600^\circ C$), α - SC_2 pasa a β - SC_2 a $630^\circ C$, y posteriormente se transforma en γ - SC_2 a temperaturas inferiores ($\approx 450^\circ C$). La conversión de β - SC_2 a γ - SC_2 va acompañada de un incremento de volumen de aproximadamente el 10%-12% [Drissen y Art, 2000] [Geiseler, 1996] [Monaco y Lu., 1996] [Shi, 2002] [Juckes, 2003] [Shi y Shunfu., 2003] [Tossavainen et al., 2007] [Branca et al., 2009] [Setien et al., 2009] [Manso et al., 2011] [Yildirm y Prezzi, 2011] [Serjun et al., 2013]. El último de los estados es la forma estable del ortosilicato de calcio, que no posee propiedades hidráulicas y se encuentra en el cemento y las escorias [Lea, 1970].

El SC_2 reacciona con el agua formando hidratos de silicato de calcio (C-S-H) de forma lenta, este fenómeno es conocido por las investigaciones realizadas en el campo del cemento Portland ordinario [Midgley y Rao., 1978].

Los silicatos pueden desarrollar características hidráulicas bajo condiciones óptimas, pero dichas condiciones de temperatura, humedad y catálisis necesarias para activar la larnita, bredigita, ingesonita o calcio-olivina (polimorfos del SC_2) con agua, son difícilmente esperables en condiciones naturales [Setián et al., 2009].

Por otro lado, y de forma interna se desencadenan en el material otro tipo de procesos que se relatan seguidamente.

- ***Hidratación y carbonatación de la cal libre***

El óxido de calcio empleado durante el proceso de producción del acero es indispensable para mantener la basicidad [Setián et al., 2009] por razones metalúrgicas. Como consecuencia, las escorias de acería que se forman tienen

contenidos altos de CaO y una elevada basicidad CaO/SiO₂.

La cal libre puede ser:

- De origen primario; es decir, cal libre no disuelta en el proceso de fabricación del acero.
- De origen secundario, generada en el proceso del enfriamiento del silicato tricálcico (SC₃) que se disocia después en silicato bicálcico (SC₂ y CaO libre). En las escorias enfriadas, la cal está ligada principalmente en forma de silicatos bicálcicos y también como aluminatos. Según sea el desarrollo del proceso siderúrgico pueden quedar, desde contenidos despreciables, hasta contenidos del 20% como cal libre o lima [Rodríguez, 2008].
- De ambos orígenes, poseyendo el material cal libre procedente, en parte, del propio proceso y en parte por la disociación del SC₃.

Esta cal libre o lima se hidrata rápidamente de modo espontáneo [Manso et al., 2005] [Rodríguez et al., 2009] e incluso puede encontrarse parcialmente hidratada (o incluso ligeramente carbonatada) en el momento de su uso, debido a la meteorización por el agua de lluvia o por la propia humedad ambiental. Todo lo cual conduce a desarrollar un incremento de volumen importante, generándose cal hidratada o Portlandita (Ca(OH)₂) [Setién et al., 2009] [Manso et al., 2013]. Es evidente que la presencia de poros o intersticios capilares en la escoria facilita la entrada del agua a su interior, por lo que el proceso de hidratación se desarrollará con mayor rapidez, y el incremento de volumen o hinchamiento será más acusado. Esto permite afirmar que la porosidad es un factor importante a tener en cuenta [Rodríguez, A. 2008].

Posteriormente, el contacto del hidróxido cálcico con el CO₂ atmosférico da lugar a la formación de carbonato cálcico CaCO₃, que conlleva un incremento de volumen asociado despreciable [Manso et al., 2013].

Las consecuencias derivadas del proceso de expansión por hidratación del óxido de cal presente en las escorias, ha llevado a establecer valores límites de concentración de CaO libre, para evitar que afecten negativamente a las construcciones y a otros materiales de los que forman parte. Así, la normativa europea que regula las condiciones de los materiales utilizados como conglomerantes, establece un límite de 2,5% de CaO libre para asegurar la reducción del riesgo por expansión [EN-450-1] [Pappayianni y Anastasiou, 2012].

La hidratación de la cal libre, por meteorización del agua de lluvia o la

humedad, se produce por completo en un plazo relativamente corto de tiempo, a diferencia del resto de los factores que requieren tiempos mayores para que se desencadenen las consecuencias de hinchamiento o expansión asociadas [Manso et al., 2013].

La presencia de calcita-vaterita (CaCO_3) en la escoria LFS es señal del estado final de la meteorización de la cal libre [Setién et al., 2009].

- ***Hidratación y carbonatación de la periclasa***

Los procesos de hidratación del óxido de magnesio o periclasa se producen a temperatura ambiente y de forma parecida a los del óxido de cal, pero de manera sensiblemente más lenta, por lo que tras varias semanas después de mantener la escoria acopiada, aún se pueden seguir observando inestabilidades volumétricas.

La transformación de la periclasa (MgO) en hidróxido de magnesita o brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) provoca un hinchamiento que afecta a la estabilidad de las escorias, y obliga a limitar su concentración. Una cantidad superior al 4% producirá efectos negativos asociados a la estabilidad de las escorias.

Posteriormente, la brucita se carbonata, lo que supone un incremento de volumen y que requiere de periodos de tiempo superiores para producirse.

En realidad, el proceso de hidratación de la periclasa produce hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que es una sustancia mineral semejante al carbonato magnésico hidratado [Rodríguez, A. 2008].

La presencia de calcita-vaterita e hidromagnesita en la escoria LFS es un factor favorable, en cuanto a que sitúan a la escoria en el estado final de la meteorización de la periclasa y el CaO libre, y puede considerarse que la escoria es volumétricamente estable en estos aspectos [Setién et al., 2009].

- ***Formación de aluminatos***

Los compuestos anhidros de los aluminatos (y los silicatos de calcio) de la escoria blanca son potencialmente reactivos con el agua, y en consecuencia, con la humedad ambiente [Shi., 2000].

A diferencia de los silicatos cálcicos, los aluminatos de calcio pueden reaccionar fácilmente con el agua en condiciones normales. En consecuencia, las escorias con mayores contenidos en alúmina mostrarán altas cantidades de aluminatos hidratados, tras cortos periodos de exposición ambiente [Setién et al., 2009].

A este respecto, la celita (aluminato tricálcico) y la mayenita ($C_{12}A_7$), aparecen frecuentemente en la escoria blanca, en ambos casos en sustancias hidratadas. La expansión volumétrica de la hidratación de los aluminatos de calcio es baja [Iguchi et al., 2001], en cambio la de la celita produce un incremento de volumen del 15% [Ortega et al., 2014].

Con todo, la literatura adolece de un estudio exhaustivo de los procesos de hidratación que sufren los aluminatos en presencia de otros compuestos y CO_2 ambiental.

La estabilidad dimensional es considerada como una de las características más importantes de la escoria blanca [Motz y Geiseler, 2001]. Por ello, y con el fin de cuantificar la expansión de las escorias blancas, algunos autores [Manso et al., 2005] [Montenegro et al., 2013] [Manso et al., 2013] han llevado a cabo el test de expansión acelerada basado en la norma ASTM D-4792-98 [Annual Book of ASTM, 2008]. Los resultados obtenidos por el Doctor Juan Manuel Manso [Manso et al., 2005] se muestran en la Figura 37. En ella puede apreciarse la comparativa entre los valores registrados de expansión frente al tiempo, para tres muestras de escoria muy similares. Se obtiene una media asintótica de 0,22% y un valor máximo de 0,28%. El bajo nivel de expansión es debido a la pequeña proporción de óxidos hidratables expansivos (cal libre y periclase en proporciones inferiores al 1%) y compuestos estables como la portlandita, combinada con óxidos de silicio, alúmina y una fase amorfa dominante. El primer periodo de expansión (20h) es apreciable, probablemente debido a la rápida hidratación de la cal libre residual, y el segundo periodo de expansión (20-140h) relacionado con la lenta hidratación de la periclase.

Los resultados obtenidos en este estudio son alentadores en lo que respecta a su uso en materiales de construcción, siendo su expansión inferior al límite propuesto por la ASTM D2940-03 (0,5%): "Standard specifications for graded aggregate material for bases and subbases for high ways and airports".

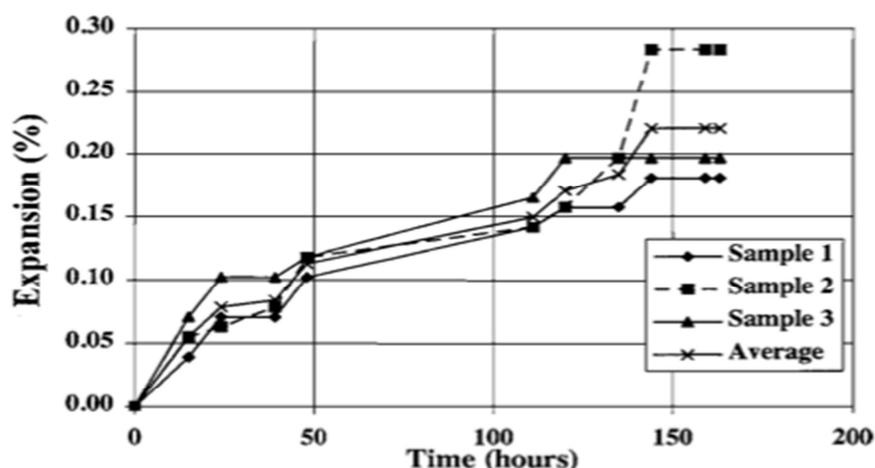


Figura 37. Resultados del ensayo de expansión para la escoria blanca LFS [Manso et al., 2005]

En investigaciones posteriores, el mismo autor [Manso et al., 2013] obtiene valores de expansión que difícilmente superan el 0,12% durante los primeros 7 días. Sin embargo, tras un ensayo prolongado de 5100 horas, los valores de expansión alcanzan el 18% (Figura 38). La razón a esta expansión a largo plazo puede ser atribuida a la completa hidratación de la periclasa y la cal libre, así como a la aparición de varios productos insolubles hidratados y carbonatados.

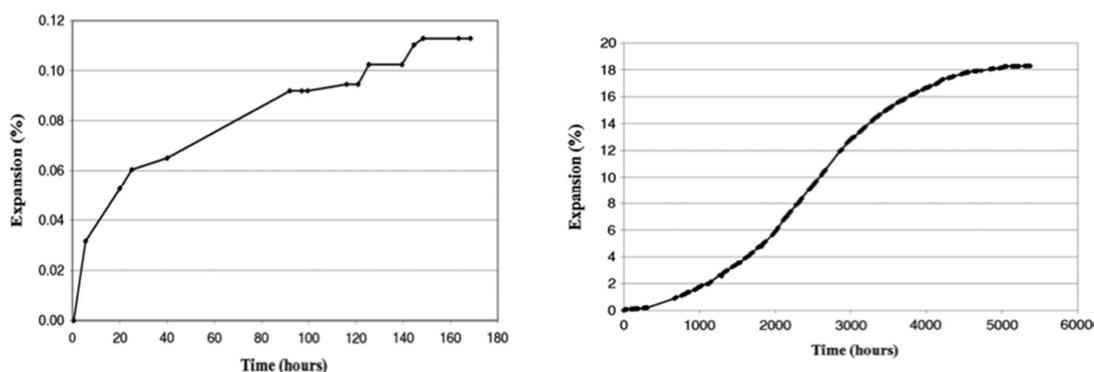


Figura 38. Potencial de expansión de LFS: (izq) tras 7 días de ensayo (dcha) tras 5400h de ensayo [Manso et al., 2013]

En el trabajo del Doctor Montenegro [Montenegro et al., 2013] la expansión final de las dos escorias que presenta alcanzan valores del 12% y 39% (Figura 39). La gráfica puede dividirse en tres etapas: una expansión inicial durante las primeras horas, una sección intermedia con una pendiente creciente hasta alcanzar el valor máximo y finalmente una asíntota horizontal que asegura el valor final. Se encuentra que, únicamente, el 3%-19% del potencial de expansión de las escorias

blancas ocurre en un periodo de siete días, tal y como apunta la norma [ASTM D4792-98].

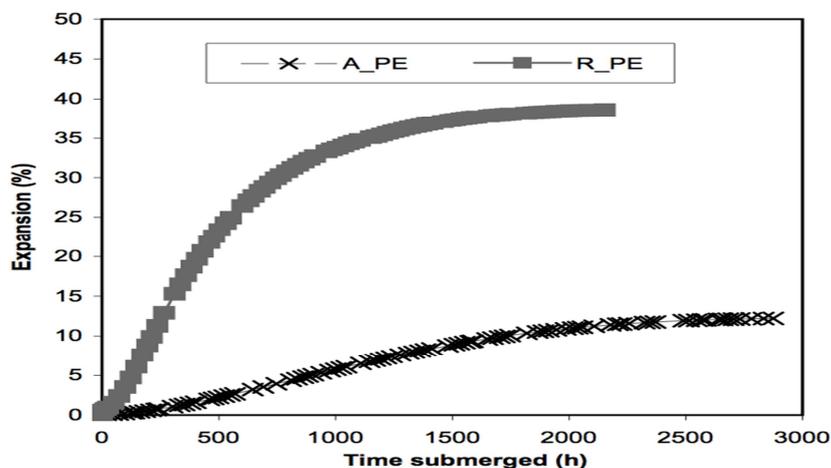


Figura 39. Resultados del ensayo de expansión para la escoria blanca LFS [Montenegro et al., 2013]

Posteriormente al ensayo, se estudió la influencia de la mineralogía mediante la técnica de DRX. La mayoría de los minerales detectados antes y después del ensayo de expansión son los mismos (con pequeñas variaciones). Así, los materiales con mayores cantidades son la brucita y portlandita (para la muestra de escoria que contiene una menor cantidad de alúmina en su composición química original), katoita (aluminatos hidratados), calcita (CaCO_3), hidromagnesita y artinita (periclusa hidratada y carbonatada). Las escorias hidratadas presentan menores contenidos en periclusa.

La expansión inicial de la escoria blanca en las dos primeras horas de ensayo (Tabla 8) es producida por la hidratación de los aluminatos (celita y mayenita). La celita (C_3A) tiene una expansión del 15% mientras que la mayenita solo del 1% [Iguchi et al., 2001].

	Expansión %		$\Delta\%$	$\Delta\%$	$\Delta\%$	$\Delta\%$
	2h	Total	Brucita	Hidromagnesita	Portlandita	Aluminatos hidratados
A	0,0	12,2	9	0	8	1,5
R	0,5	38,6	10	2	2,5	11

Tabla 8. Comparación entre los porcentajes iniciales y la expansión retrasada (ASTM D4792-98) y el incremento estimado de los minerales expansivos en las muestras de escoria A y R [Montenegro et al., 2013]

Los principales minerales que sufren expansión (a 7 días según ASTM D4792-98) son la portlandita, la brucita y la hidromagnesita, las cuales registran expansiones de aproximadamente el 200%, 200% y 200%-800% respectivamente. La escoria sin contenido en hidromagnesita alcanza una expansión del 12% (Tabla 8) lo que se traduce en la hidratación de la periclase en brucita y un incremento de la portlandita. La expansión de la otra escoria alcanza el 39%, atribuida a la brucita, hidromagnesita y portlandita.

Se espera que las reacciones químicas expansivas, si ocurrieran, lo hagan de forma lenta y durante periodos de tiempo de incluso años. Durante este tiempo, los productos minerales de la expansión podrían acomodarse en las estructuras porosas que las contienen y no ocasionar expansiones catastróficas [Montenegro et al., 2013].

Las investigaciones muestran, por lo tanto, que se necesitan largos periodos de tiempo para alcanzar el potencial de expansión de las LFS, debido a la hidratación de ciertos aluminatos y óxidos de calcio y las lentas reacciones de hidrogenocarbonatación de la periclase. La presencia de la cal libre y la periclase dan lugar a un comportamiento expansivo, debido al largo periodo de tiempo necesario para que se produzcan las reacciones de hidratación y carbonatación [Crawford y Burn, 1969] [Geiseler y Schlosser, 1988] [Geiseler, 1996] [Motz y Geiseler, 2001] [Juckes, 2003] [Frias Rojas y Sanchez Rojas, 2004] [Setien et al., 2009] [Waligora et al., 2010] [Lun et al., 2011] [Yildirim y Prezzi, 2011]. El alto potencial de expansión volumétrica de la escoria blanca es precedido en términos de sus propiedades químicas, mineralógicas y microestructurales [Setián et al., 2009].

El potencial de las reacciones de hidratación y carbonatación de las escorias blancas puede involucrar cambios volumétricos, ganancias de resistencias y conversión. Todo lo cual supone que la incorporación de este material en materiales rígidos (morteros u hormigones) o flexibles (diques o suelos) es una decisión importante que se debe tener en consideración de forma cuidadosa [Setián et al., 2009] aunque según el trabajo del Doctor Manso [Manso et al., 2013], las expansiones generadas a corto y medio plazo, se vuelven irrelevantes cuando la escoria se incorpora en matrices flexibles y en bajas proporciones (<10%).

2.3.4. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y CALORIMETRICO Ó TÉRMICO DE LAS ESCORIAS BLANCAS

Tanto el estudio termogravimétrico, como el análisis térmico, son adecuados para conocer las reacciones químicas y las transformaciones que se suceden en el proceso de calentamiento, entre los componentes mineralógicos de la escoria blanca de horno cuchara. Estas técnicas permiten el cálculo de la pérdida de peso y la detección de procesos exotérmicos y endotérmicos en los materiales [Setién 2009].

La escoria blanca, por su aspecto físico, parecido al del cemento (escoria saturada en sílice), su finura y su reacción en contacto con el agua, hacen de ella un material idóneo para ser estudiado mediante técnicas analíticas como el TGA (Termogravimetría) y DTA (Análisis Térmico Diferencial) o DSC (Calorimetría diferencial de barrido) (siendo estas dos últimas, diferentes técnicamente pero con interpretaciones muy similares).

Se hace necesario por tanto, analizar la evolución de la escoria blanca tras su meteorización. La Figura 40, muestra los resultados de tres tipos de escoria blanca sometidos a la técnica TGA-DTA obtenidos por Setién et al., [2009]. La deshidratación o hidratación de los silicatos cálcicos y de las formas alotrópicas de los silicatos dicálcicos como la bredigita α' , larnita β y belita γ de estas escorias pueden ayudar a ser identificadas mediante la técnica TGA-DTA-DSC. De acuerdo con la literatura [Shaw et al., 2000] [Castellote et al., 2004], y en general, como resultado de reacciones endotérmicas, la deshidratación del C-S-H produce β -SC₂ a 520-590°C y wollastonita (CaSiO₃) a 780-860°C.

También el SC₂ cambia de γ a β a 450-520°C y cambia nuevamente de β a α' a 775-900°C (camios alotrópicos).

A 650°C, la larnita hidroxilada pierde agua del grupo hidroxilo. Es probable que estos cambios tengan lugar en una medida limitada o incluso nula en este tipo de escorias y como consecuencia son poco relevantes desde un punto de vista práctico [Setién et al., 2009] [Manso et al., 2013].

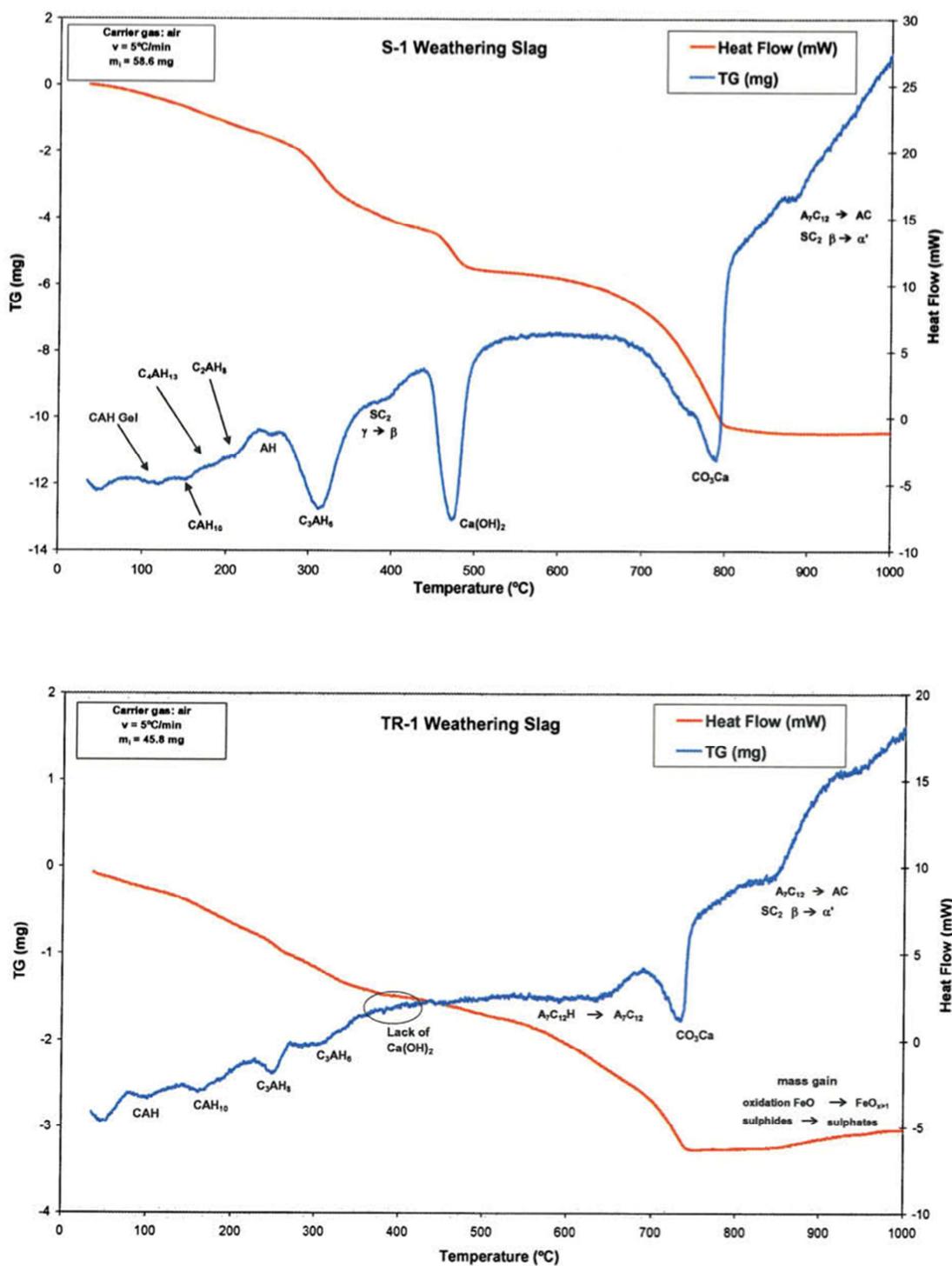


Figura 40. Curvas TGA-DTA de tres tipos de escoria blanca tras su meteorización [Setién et al.,2009]

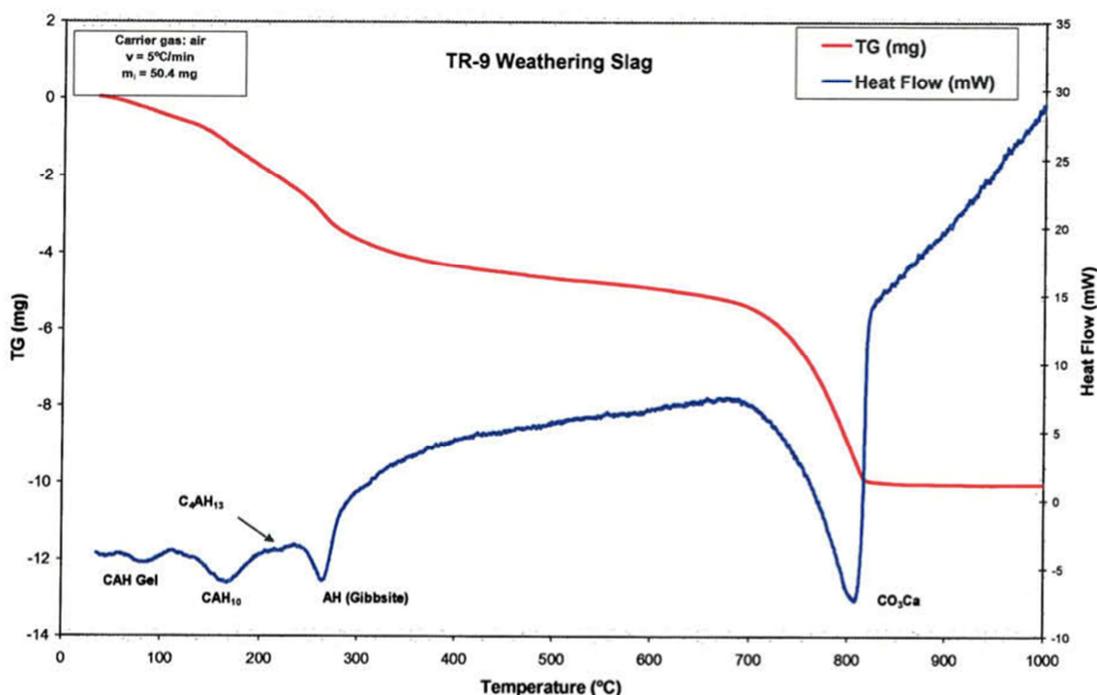


Figura 40 (continuación). Curvas TGA-DTA de tres tipos de escoria blanca tras su meteorización [Setién et al., 2009]

En cambio, la hidratación de los aluminatos de calcio es de gran importancia. La mayenita y los aluminatos tricálcicos (C_3A), son los aluminatos de calcio con mayor responsabilidad respecto al hecho de aportar resistencia mecánica a la masa monolítica en la que están incluidos. La hidratación produce hidróxido de aluminio ($AlO-OH_3$: gibbsita) y otros compuestos que pierden agua durante el calentamiento en reacciones endotérmicas a diferentes temperaturas, según consta en el TGA-DTA [Gawlicki et al., 1984] [Bushnell and Sharp, 1992] [Richard, 1996] [Taylor, 1997] [Hewlett, 1998] [Nonnet et al., 1999]. Así, tal y como refrenda la literatura, se puede afirmar que el CAH pierde agua a 80-100°C, CAH_{10} a 120-150°C, C_4AH_x a 160-170°C y 180-200°C; el C_2AH_8 a 230-250°C y la AH (gibbsita) a 270-290°C. Además, la katoita-hidrogarnet C_3AH_6 muestra una deshidratación parcial a 310-330°C, y se transforma en $A_7C_{12}H$ con una pérdida máxima del agua a 650-700°C y en monoaluminato cálcico a 850-900°C.

La Figura 40 muestra el trazado del análisis TGA-DTA [Setién et al., 2009] durante el cual los aluminatos de calcio en la muestra de escoria S-1 han sido hidratados durante el proceso de meteorización y el proceso de deshidratación asociado. Este efecto es menos significativo en la muestra TR-1, en concordancia con su bajo contenido en aluminatos. Por el contrario, la muestra TR-9, que presenta un alto contenido en aluminatos, el proceso de hidratación no se completa, y existen simultáneamente aluminatos hidratados y no hidratados. Esto demuestra que las

reacciones químicas de los aluminatos con agua no son catalizadas por completo, de la misma forma que lo hacen el resto de componentes de la escoria.

En referencia a los óxidos de calcio y de magnesita y sus componentes asociados [Iguchi et al., 2001] [He et al., 2004], la literatura afirma que la hidromagnesita (grupo de 5 minerales denominados dypingita, giorgiosita, artinita, pokrovskita y shelkovita) pierden agua y se convierten en magnesita entre 130°C y 350°C. Por otro lado, la amakinita $[\text{Fe,Mg}(\text{OH})_2]$ y la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, al ser sometidas a la hidratación, se convierten en periclase y óxidos de hierro a 350°C. De la misma forma la portlandita se transforma en cal libre (CaO) a 420°C, la magnesita en periclase a 450-470°C y la calcita en cal libre a 700-800°C [Setián et al., 2009].

La presencia de calcita-vaterita o hidromagnesita en las escorias meteorizadas, es un factor favorable, ya que suponen el estado final de la desintegración de la cal libre y de la periclase, respectivamente. Cuando esa hidrocarbonatación del CaO y MgO se completa, la escoria blanca puede considerarse un material casi volumétricamente estable. Previamente a la meteorización, la escoria S-1 tiene una proporción muy alta de cal libre como portlandita y un bajo contenido en periclase. La Figura 40 muestra cómo la portlandita sufre un proceso de carbonatación parcial; aunque la reacción de carbonatación es habitualmente espontánea y completa, parece parcialmente inhibida en esta escoria. En contraste, en las escorias TR-1 y TR-9, toda la portlandita se encuentra en su forma carbonatada. Ninguna de las tres escorias muestra conversión de la periclase.

A la luz de los resultados obtenidos en el trabajo del Doctor Setián [Setián et al., 2009], en lo que respecta al análisis de estas escorias por la técnica del TGA-DTA, se deben imponer restricciones en el uso de algunas escorias (en este caso, TR-1 y TR-9 por sus altos contenidos en periclase y aluminatos respectivamente) previamente a su incorporación en matrices rígidas (morteros, hormigones o mezclas asfálticas) para evitar problemas de estabilidad.

En el caso de la escoria blanca analizada por la Doctora Papayianni [Papayianni y Anastasiou, 2010], el ensayo de TGA-DTA llevado a cabo evidencia que un 0,11% y un 0,75% del MgO total se encuentra en forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgCO_3 , respectivamente (Figura 41). El riesgo de expansión debido al contenido de magnesita y cal libres es pequeño, a la vista de estos datos y el dato de la expansión obtenida (0,49 mm), según norma ASTM D2940 (0,5%).

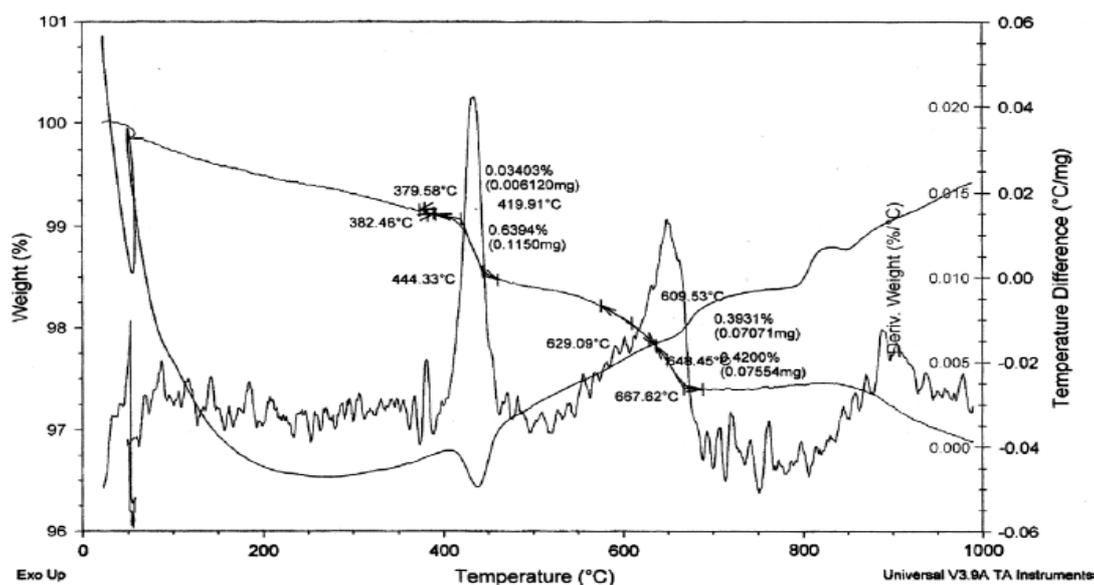


Figura 41. Análisis TGA-DTA de escoria blanca [Papayianni y Anastasiou, 2010]

Otros autores [Montenegro et al., 2013] [Manso et al., 2013] han aplicado esta técnica a las escorias, antes y después de someterlas al ensayo de expansión, tal y como se ilustra en las Figuras 42 y 43.

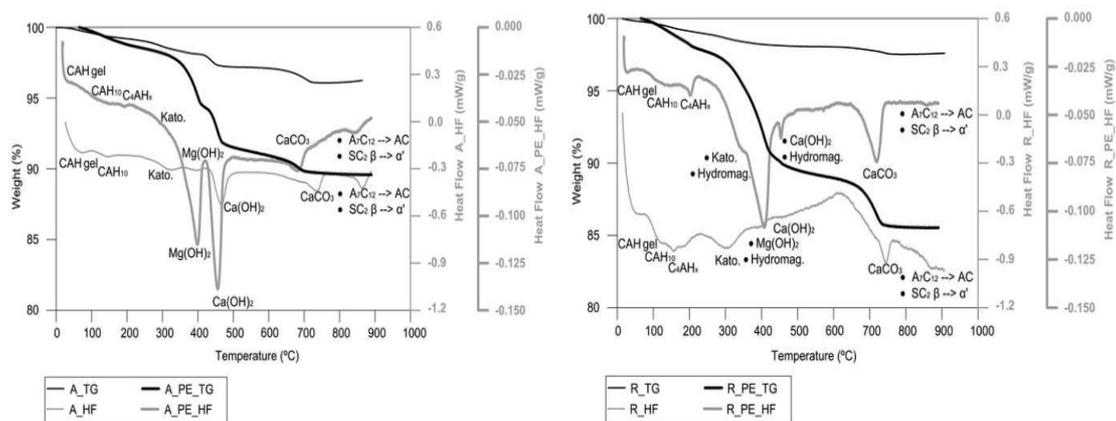


Figura 42. Análisis TGA-DSC de escoria blanca:escoria "A" antes y después (A_PE) al ensayo de expansión (izq) escoria "R" antes y después (R_PE) del ensayo de expansión (dcha) [Montenegro et al., 2013]

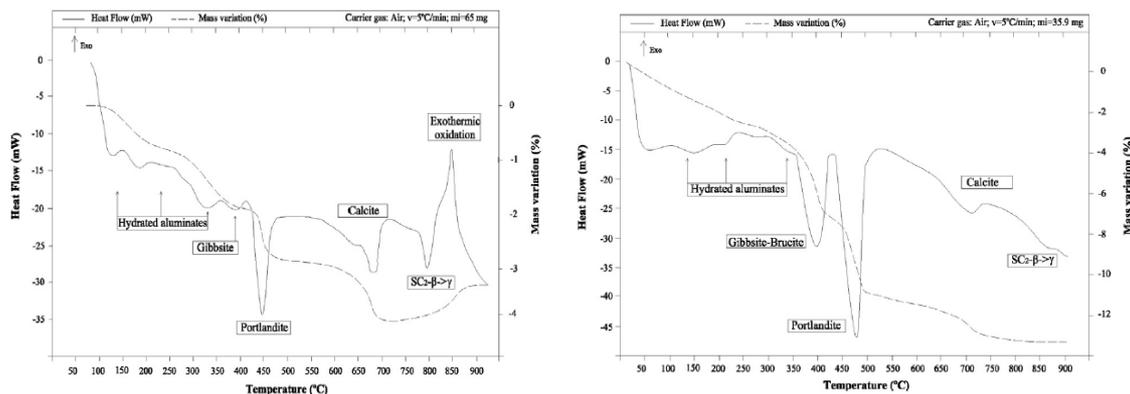


Figura 43. Análisis TGA-DSC de escoria blanca: previa al ensayo de expansión (izq) después del ensayo de expansión (dcha) [Manso et al., 2013]

Ambos autores coinciden en el hecho de que tras el test de expansión, se detecta una excepcional descomposición en los aluminatos hidratados (160-280°C), katoita (290-360°C), brucita (360-420°C), portlandita (420-500°C), hidromagnesita (220-500°C) y calcita (650-780°C). Esta descomposición es idéntica excepto en lo que se refiere a la hidromagnesita y la calcita para las escorias de Manso [Manso et al., 2013] y la escoria denominada como “A” del estudio del Doctor Montenegro [Montenegro et al., 2013].

El análisis y la cuantificación de la pérdida de masa en la descomposición química de las sustancias, que se producen en el rango de temperatura de una prueba TGA-DSC, podría ser estimado, si únicamente uno de los minerales se descompusiera en el intervalo de temperatura correspondiente [Montenegro et al., 2013].

Esta es la situación que se produce con la hidromagnesita, que se descompone dentro del mismo rango de temperaturas que la katoita, brucita y portlandita en la escoria “R” (Figura 42). Para dar solución a este problema se determinó el contenido en carbono de esta escoria, antes y después de la prueba de envejecimiento, para así determinar el porcentaje de hidromagnesita. El resto de minerales de la escoria “R” se estimaron de acuerdo con los resultados TGA-DSC.

La pérdida de masa registrada por el análisis TGA-DSC en la escoria estudiada por el Doctor Manso [Manso et al., 2013] antes y después del ensayo de expansión fue de un 4% y de un 14% respectivamente (Figura 43).

En el estudio realizado en la Universidad de Thessaloniki (Grecia) [Papayianni y Anastasiou, 2012], se analizó el efecto de la granulometría en las propiedades cementicias de las escorias blancas, y se partió de tres muestras de escoria con diferentes granulometrías (dos muestras tamizadas por tamices de 100µm y 45µm denominadas LFS100 y LFS45 respectivamente y una muestra molida que deja retenida el 21% de la masa en un tamiz de 45µm, denominada LFS21%), el contenido en cal libre se estableció a partir de la cantidad de portlandita que

contiene la muestra, determinada mediante el análisis TGA-DTA de acuerdo con EN451-1. (Figura 44)

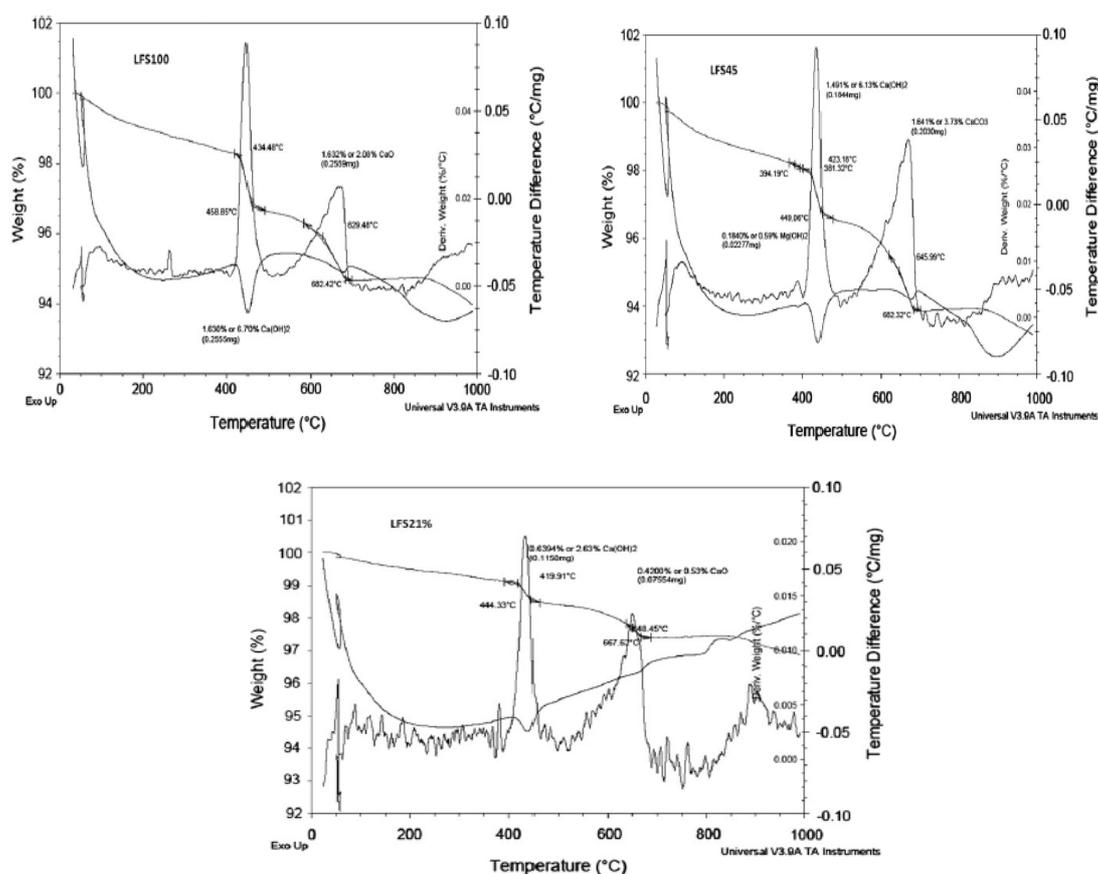


Figura 44. Análisis TGA-DTA de escoria blanca para diferentes granulometrías [Papayianni y Anastasiou, 2012]

2.3.5. APLICACIONES DE LA ESCORIA BLANCA (LFS) EN MATRICES CEMENTICIAS

Las perspectivas de negocio en cuanto a los esfuerzos llevados a cabo para sustituir de forma parcial o incluso total materias primas (áridos, cemento, etc.) por escoria blanca, tiene amplias posibilidades, siempre y cuando se demuestre la viabilidad técnico-ambiental. Aunque el uso de la escoria blanca abre un amplio campo de expectativas de uso, como por ejemplo aplicaciones en la construcción, la agricultura, en la industria del cemento... los estudios y trabajos orientados a su reutilización en la fabricación de otros materiales serán los prioritarios en la presente Tesis Doctoral.

Según las características presentadas en apartados anteriores, las escorias blancas revelan potenciales atractivos para su utilización en matrices cementicias. Esto queda reflejado en los múltiples trabajos y aportaciones al conocimiento que durante años se han llevado a cabo. A pesar de ello, la ciencia no acaba aquí y aún quedan incógnitas por resolver y matices que mejorar.

El ámbito de la construcción, es el principal sector en el que se han estudiado las escorias blancas (y negras), poniendo especial énfasis en los morteros de albañilería [Geiseler y Schollosser, 1998] [Meoueh et al., 2001] [Manso et al., 2005] [Bosela et al., 2009] [Arribas et al., 2010] [Abu-Eishah et al., 2012] [Kim y Lee, 2012] [Mäkelä et al., 2012] [Nadeem y Pofale, 2012] [Manso et al., 2013] [Pellegrino y Faleschini, 2013] [Wang et al., 2013]. La incuestionable similitud entre los óxidos presentes, incluso en lo que se refiere a proporciones, entre la LFS y el Clinker del cemento Portland, así como su pulverulenta morfología (en el caso de las escorias saturadas en sílice), y su innecesaria molienda posterior, hacen de la LFS un potencial recurso material para la fabricación de nuevos conglomerantes.

El criterio de diseño de los morteros implica una variabilidad importante. La trabajabilidad, la dosificación, los componentes, aditivos, los porcentajes de sustitución, el tratamiento aplicado a los materiales que lo componen, las resistencias esperadas, el tipo de cemento empleado, y un sinnúmero de factores más pueden variar a la hora de su fabricación, obteniendo en cada caso un mortero con unas características y campo de aplicación diferente.

Pero, en general, se buscan morteros que al sustituir de forma parcial una cantidad de materia prima determinada, alcancen comportamientos similares o superiores a los del mortero de referencia. También es habitual elaborar morteros con una consistencia plástica de 175 ± 10 mm con el objetivo de obtener un nivel de trabajabilidad aceptable y una resistencia a la compresión mínima de 7,5 MPa al cabo de 28 días, de acuerdo a los estándares para morteros de albañilería [Rodríguez et al., 2009].

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la Tabla 9 recoge sucintamente algunos de los morteros elaborados por diversos autores, atendiendo a sus dosificaciones y resistencias a compresión obtenidas.

	Mortero	Tipo de escoria		% en peso de sustitución por escoria				Tipo de cemento	Aditivos	Etiqueta Comentarios	Resistencias a compresión (MPa)							
		Saturada en alúmina	Saturada en sílice	Arena	Cemento	Cal	Yeso				7d	28d	90d	180d	200d	270d		
[Lima, 1999]	Cemento		x	-	100	-	-	Cem I 45 A*			55,5	65,5						
[Losáñez, 2005]	Cemento		x	-	0	-	-	CemI 42,5R		ETIQUETA	M0	47,5	49,9					
				-	60	-	-				M1	10,1	11,9					
				-	40	-	-				M2	25,7	25,4					
				-	25	-	-				M3	29,4	36,3					
				-	20	-	-				M4	36,9	39,3					
[Manso et al., 2005]	Cemento		x	0	-	-	-	CemI			52,2	62,9						
				5	-	-	-				42,6	52,8						
				10	-	-	-				38,6	47,4						
				15	-	-	-				35,5	44,2						
				20	-	-	-				29,7	42,6						
				25	-	-	-				26,6	33,9						
[Papayianni y Anastasiou, 2006]	Cemento		x	-	0	-	-	CemI 42,5 N				48,8						
				-	20	-	-				LFS 0-105µm	37,1						
				-	20	-	-				LFS 0-75 µm	39,5						
				-	20	-	-				LFS 0-60 µm	40,5						
				-	20	-	-				LFS 0-45 µm	42,6						
				-	20	-	-				LFS molida, 31% retenida por tamiz 45 µm	45,4						
				-	20	-	-				LFS molida, 21% retenida por tamiz 45 µm	45,8						
[Rodríguez et al., 2009]	Cemento		x	0	0	-	-	CemI 42,5 R		ETIQUETA	M-AC	5,1	17	17,4	17,5		17,5	
				25	30						M-AE	5	15,9	19,5	19,5		19,4	
				0	0	-	-				0,15% plastif. Y 0,5% retard.	M-BC	4,5	13,4	13,5	14,9		14,9
				25	30	-	-				0,15% plastif. Y 0,5% retard.	M-BE	3,8	10,3	10,9	11,9		12,3
				0	0	-	-				0,5% retard.	M-CC	5,1	17,4	17,7	17,9		18,4
				25	30	-	-				0,5% retard.	M-CE	4,8	17,0	18,8	19,0		19,9
				0	0	-	-				0,15% plastif.	M-DC	5,7	12,7	13,1	13,7		13,6
				25	30	-	-				0,15% plastif.	M-DE	4	8,8	11,6	11,8		11,7
[Adolfsson et al., 2011]	Cemento	x		-	50	-	-				34,9	21,9						

	Mortero	Tipo de escoria		% en peso de sustitución por escoria				Tipo de cemento	Aditivos	Etiqueta Comentarios	Resistencias a compresión (MPa)					
		Saturada en alúmina	Saturada en sílice	Arena	Cemento	Cal	Yeso				7d	28d	90d	180d	200d	270d
[Papayianni y Anastasiou, 2012]	Cal		x	-	-	70	-	CemI 42,5 N		1 año cond. Atm. SL100 ⁽¹⁾	0,86	1,6			2,9	
										1 año cond. Atm. SL45 ⁽²⁾	0,97	1,8			3,3	
										1 año cond. Atm. SL21% ⁽³⁾	1,9	2,5			5,1	
	Cemento		x	-	20	-	-			1 año cond. Atm. REF	33,7	48,9				
										1 año cond. Atm. SC100 ⁽⁴⁾	26,0	37,1				
										1 año cond. Atm. SC45 ⁽⁵⁾	29,1	42,6				
							1 año cond. Atm. SC21% ⁽⁶⁾	31,6	45,6							
[Rodríguez et al., 2013]	Yeso		x	-	-	-	0			ETIQUETA	P0	15,5	15,6			
				-	-	-	20				PS20	13,8	13,6			
				-	-	-	40				PS40	8,3	13,4			
				-	-	-	60				PS60	5,5	9			
				-	-	-	20				PS20M	22,2	22,9			
				-	-	-	40				PS40M	16,7	16,6			
				-	-	-	60				PS60M	9,3	9			
				-	-	-	20				PS20L	9,9	9,1			
				-	-	-	40				PS40L	7,7	7,8			
				-	-	-	60				PS60L	3,9	4			

*[UNE 80-301-88]

(1) Mortero de cal. Muestra tamizada en tamiz de 100 µm

(2) Mortero de cal. Muestra tamizada en tamiz de 45 µm

(3) Mortero de cal. Muestra molida y tamizada en tamiz de 45µm quedando retenido el 21% del material

(4) Mortero de cemento. Muestra tamizada en tamiz de 100 µm

(5) Mortero de cemento. Muestra tamizada en tamiz de 45 µm

(6) Mortero de cemento. Muestra molida y tamizada en tamiz de 45µm quedando retenido el 21% del material

Tabla 9. Morteros elaborados por diversos autores. Dosificaciones y resistencias a compresión

El trabajo llevado a cabo en la Universidad de Edwardsville (USA) [Shi y Shunfu, 2003], sostiene que la escoria blanca LFS no puede sustituirse de forma parcial o incluso total por cemento en los morteros debido a su contenido en cal libre. Estas afirmaciones no coinciden con algunos de los resultados obtenidos por otros autores, lo que deriva en la necesidad de profundizar aún más en esta cuestión.

Para dar solución a este problema, otros investigadores [Shi y Shunfu, 2003] crearon un sistema en autoclave en el que mezclaron escoria blanca, cuarzo y cenizas volantes de carbón, siendo el cemento y la cal hidratada elementos claves en la aportación de resistencias del sistema (Tabla 10).

FORMULACIÓN	RESISTENCIA A COMPRESIÓN (MPa)
100% LFS	Dañado durante el proceso de autoclave
80%LFS + 20% cuarzo	23
80% LFS + 20% cenizas volantes	5,3
50% Cemento Portland + 50% cuarzo	76,2
80% LFS + 7% Cemento Portland + 13% cuarzo	34,3
80% LFS + 7% Cal hidratada + 13% cuarzo	36,2

Tabla 10. Dosificaciones y resistencias a compresión de cilindros fabricados bajo condiciones de autoclave [Shi y Shunfu, 2003]

Los resultados de este trabajo, muestran concordancia con su afirmación inicial, pues los cilindros de mortero fabricados con 100% de escoria blanca se agrietan completamente durante el proceso del autoclave (Figura 45), debido a la presencia de cal libre en los finos de las escorias blancas. En cambio, la combinación de la escoria con material silíceo o cenizas volantes pueden aportar una solución al problema.

A la vista de los resultados se puede concluir que la presencia de cuarzo proporciona mayores resistencias que las cenizas volantes. Por otro lado, la incorporación de cemento Portland y cal hidratada aumentan de forma significativa estas resistencias, siendo más efectiva la cal hidratada por su ausencia en aluminio (a diferencia del cemento).

Tradicionalmente se adiciona cal hidratada en la fabricación de morteros de albañilería por su aporte de trabajabilidad, retención de agua y elasticidad [Manso et al., 2005]. Por otro lado, un empleo superior a un 33% de escorias blancas en morteros no proporciona buenos resultados en cuanto a resistencias en ninguno de los sistemas estudiados por estos autores [Shi y Shunfu, 2003].

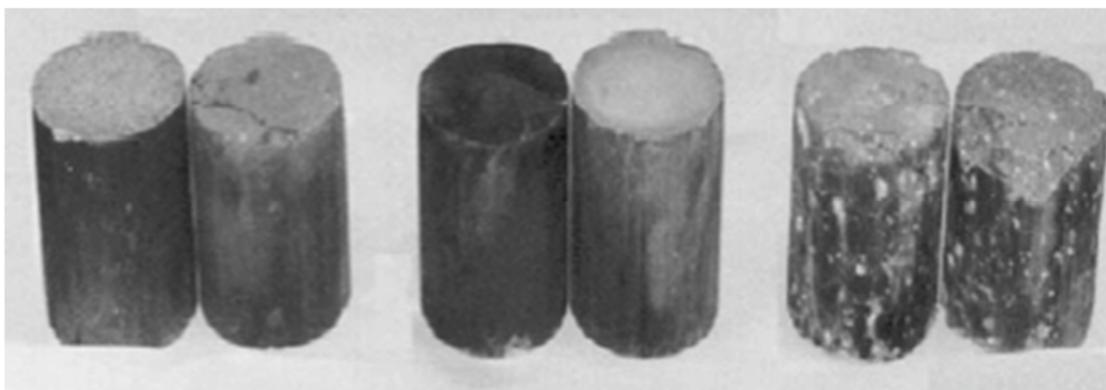


Figura 45. Apariencia de las muestras elaboradas con 100% LFS con diferentes finuras (100, 50 y 16 μm respectivamente) bajo condiciones de autoclave [Shi y Shunfu, 2003]

Pero no todos los resultados e interpretaciones están en línea con lo anterior. Este es el caso del Doctor Ángel Rodríguez [Rodríguez et al., 2009], que utiliza las escorias blancas como complemento de la arena y en sustitución parcial del cemento; concluyendo cómo pueden llegar a mejorarse las resistencias de los morteros a largo plazo, reduciendo, e incluso en ocasiones evitando, el uso de aditivos (Tabla 9). Esta evolución en las resistencias a compresión a medio plazo deja patente el potencial hidráulico de los morteros con incorporación de LFS en sus dosificaciones.

De forma general, se acepta como contracción límite en morteros con prestaciones murales un valor de 0,5 mm/m². El hecho de que los morteros con escoria blanca muestren cierta expansividad en el tiempo, puede conferirles utilidad en tanto que sean capaces de reducir o eliminar los efectos de contracción propios de las superficies de los morteros [Rodríguez et al., 2009] [Rodríguez et al., 2011].

Para el caso del estudio elaborado por el Doctor Adolfsson [Adolfsson et al., 2011] las escorias blancas podrían complementar el uso del aglutinante habitual en algunas aplicaciones, debido a su relevante aportación de resistencias a edades tempranas (Tabla 9). Estas resistencias estarían asociadas a la formación de compuestos como el C_2AH_8 y el C_4AH_{19} , que según menciona en su trabajo confieren resistencias a corto plazo (7 días). La caída de resistencias a 28 días vendría dada por la conversión de dichos compuestos a C_3AH_6 (Katoita), a causa de una mayor porosidad (menor cohesión entre partículas). La katoita, sea dicho de paso, es termodinámicamente estable.

También la Doctora Papayianni [Papayianni y Anastasiou, 2012] ha realizado investigaciones en este campo y ha elaborado morteros de cal y de cemento con sustituciones parciales de escoria con distintas finuras.

Los morteros de cal elaborados permiten conocer la tendencia del material en cuanto a lo que a sus propiedades puzolánicas se refiere. Los resultados muestran cómo la escoria tamizada presenta menores resistencias (aunque mejora ligeramente al aumentar la finura) que la escoria molida. Aún así, los resultados continúan siendo bajos en comparación con los requerimientos de la norma ASTM C593-83 (Standard Specification for fly ash and other pozzolans for use lime for soil stabilization) (5,5 MPa tras 28 días). Por otro lado, las lentas reacciones puzolánicas permiten a los morteros de cal aumentar sus resistencias a largo plazo (Tabla 9).

Las propiedades cementicias del material se observan a través de morteros de base cemento. En este caso, la evolución es prácticamente la misma para todos los casos, siendo también en esta ocasión la muestra molida, la que tiene los valores más altos y cercanos al mortero de referencia. La norma ASTM C618-03 (Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete) y EN 450-1:2005 (cenizas volantes para hormigón) establece como umbral mínimo de resistencias a compresión el 75% del patrón; valor superado en la mayoría de los casos excepto en las investigaciones de la Doctora Losañez [Losañez, 2005] y el Doctor Manso [Manso et al., 2005] por lo que se podría afirmar que la escoria blanca muestra potencial como material cementicio (Tabla 9).

Como conclusión de ese trabajo [Papayianni y Anastasiou, 2012], decir que los morteros de cemento confirman que cuanto mayor es la finura de la escoria empleada, mayores son sus resistencias mecánicas, más aún si la muestra está molida en vez de tamizada. Los valores de resistencias alcanzadas permiten, por lo tanto, pensar en su posible uso en morteros de albañilería prescritos en el Eurocodigo 6 [EN 1996-1-1] así como en otras aplicaciones de cementos de baja resistencia.

Además de las resistencias mecánicas, es muy importante el comportamiento de los morteros ante los agentes atmosféricos y ambientes agresivos. En este aspecto el Doctor Juan Manuel Manso [Manso et al., 2011] hace un estudio exhaustivo sobre las consecuencias físicas y mecánicas de exponer las escorias blancas a diferentes ensayos de durabilidad. A este respecto, la Tabla 10 muestra un resumen de los ensayos llevados a cabo con los morteros fabricados y los resultados más relevantes.

	Ensayo hielo deshielo ASTM C-666-97 [ASTM Standards]				Ensayo humedad-sequedad ASTM D-559-03 [ASTM Standards]				Ensayo exposición a sulfato de sodio EN 12370 [CEN]		Ensayo ambiente marino ASTM D-4792-98 [ASTM Standards]			Ambiente gaseoso EN ISO 6988 y EN 112-017 [CEN]				
	Δ peso (%)	Apariencia	Resistencias (MPa)		Δ peso (%)	Apariencia	Resistencias (MPa)		Δ peso (%)	Apariencia	Δ peso (%)	Variación longitudinal (mm/m)	Resistencias (MPa)		Δ peso (%)		Δ longitudinal (mm/m)	
			90d	180d			90d	180d					90d	180d	Test Kisternich	Niebla salina	Test Kisternich	Niebla salina
M-AC*	0,22	Buena	17,4	17,5	0	Aceptable	14,3	14,4	No evaluabl	Destruida	2,04	-0,09	18,3	18,9	0,16	4,79	-0,08	-0,03
M-AE*	0,33	Buena	19,5	19,5	0,16	Aceptable	18,1	18,2	6,7	Rayado superf. Elevado	4,46	0,16	19,4	19,8	3,47	9,30	0,14	0,12
M-BC*	0,23	Buena	13,5	15	-0,1	Aceptable	12,6	12,9	6,1	Rayado superf. Moderado	5,41	-0,11	14,2	15,9	1,77	5,68	-0,06	-0,09
M-BE*	0,20	Buena	10,9	11,9	0,3	Aceptable	11,5	11,6	7,1	Rayado superf. Elevado	5,85	0,24	11,0	12,3	3,51	9,13	0,15	0,18
M-CC*	0,20	Buena	17,7	17,9	-0,6	Aceptable	16,2	16,5	7,9	Rayado superf. Moderado	3,93	-0,11	19,3	20,3	0,42	4,67	-0,09	-0,07
M-CE*	0,22	Buena	18,8	19,0	0,3	Aceptable	19,6	19,6	7,2	Rayado superf. Elevado	4,14	0,16	19,3	19,7	2,72	9,91	0,12	0,12
M-DC*	0,21	Buena	13,1	13,7	-0,3	Aceptable	10,8	10,8	3,6	Superficie no afectada	4,18	-0,13	14,2	15,1	1,99	4,56	-0,10	-0,06
M-DE*	0,46	Buena	11,6	11,8	0,5	Aceptable	11,3	12	3,6	Superficie no afectada	4,08	0,17	11,8	12	3,60	8,53	0,12	0,14

* Ver dosificaciones en Tabla 9.

Tabla 11. Ensayos de durabilidad sobre morteros. Resultados [Manso et al., 2011]

De la tabla anterior, deriva la idea de que los morteros que contienen escorias blancas muestran, en general, comportamientos similares a los morteros de referencia ante la exposición a ambientes agresivos e incluso (exceptuando el ensayo de exposición a sulfato de sodio) los llegan a superar.

Por otra parte, la porosidad y la distribución de poro de los morteros es importante a la hora de evaluar su durabilidad. La Tabla 12 y las Figuras 46-49 muestran los resultados obtenidos mediante la técnica MIP (Porosimetría de incrusión de mercurio), que mide la microporosidad de las muestras con valores en torno a 170-200µm hasta 5 nm. A tenor de los resultados, la distribución de los poros en morteros con escorias blancas varía, siendo mayor cuando las escorias blancas participan en el sistema [Manso et al., 2011].

ETIQUETA	% SUSTITUCIÓN POR LFS		CEMENTO	ADITIVOS	POROSIMETRÍA MIP (%)	PROMEDIO DE TAMAÑO DE PORO
	Arena	Cemento				
M-AC	0	0	Cem I 42,5 R		21,4	0,416
M-AE	25	30			23	1,151
M-BC	0	0		0,15% plastificante y 0,5% retardante	26,1	0,933
M-BE	25	30		0,15% plastificante y 0,5% retardante	30,4	1,777
M-CC	0	0		0,5% retardante	21,2	0,355
M-CE	25	30		0,5% retardante	22,5	0,918
M-DC	0	0		0,15% plastificante	28	1,282
M-DE	25	30		0,15% plastificante	29,1	1,391

Tabla 12. Dosificación y resultados de la técnica MIP en morteros [Manso et al., 2011]

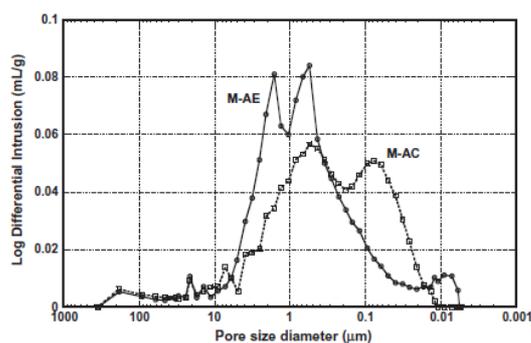


Figura 46. Resultados MIP para M-AC y M-AE [Manso et al., 2011]

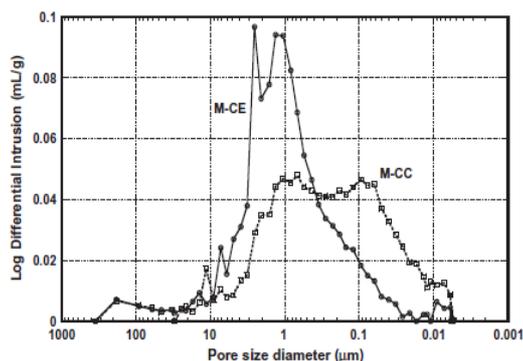


Figura 47. Resultados MIP para M-CC y M-CE [Manso et al., 2011]

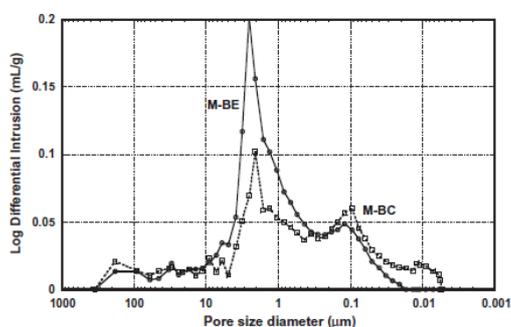


Figura 48. Resultados MIP para M-BC y M-BE [Manso et al., 2011]

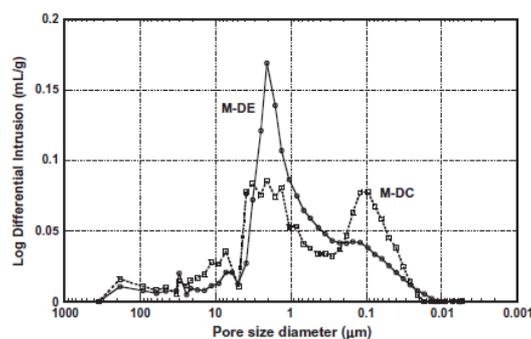


Figura 49. Resultados MIP para M-DC y M-DE [Manso et al., 2011]

Según estudios efectuados con posterioridad por el Doctor Ángel Rodríguez [Rodríguez et al., 2013] sobre morteros de yeso, se constató también como las dosificaciones con mayores cantidades de escorias blancas generan incrementos en los diámetros de poro, acompañado de una disminución de los poros capilares más largos y un aumento de los más pequeños. (Tabla 13).

	DOSIFICACIÓN DE LA MUESTRA	POROSIDAD TOTAL (%)	DIÁMETRO DE PORO CRÍTICO (μm)
P0	Referencia (yeso)	37,4	1,207
PS20	80% yeso / 20% LFS	38,2	2,258
PS40	60% yeso / 40% LFS	40,8	2,261
PS60	40% yeso / 60% LFS	43,3	2,787

Tabla 13. Dosificación y porosimetría en morteros de yeso con escorias blancas [Rodríguez et al., 2013]

El uso de aditivos, produce algunos cambios en el comportamiento frente a la durabilidad (Tabla 11), pero no afecta de forma significativa a las resistencias

estudiadas. La influencia del plastificante en los datos obtenidos del MIP afecta en la presencia de poros de varias micras de tamaño, siendo más abundantes cuando el plastificante está presente [Manso et al., 2011].

El trabajo del Doctor Manso [Manso et al., 2011] incluye además un análisis de la microestructura de algunas de las muestras mediante la técnica SEM. En ellas se presenta la imagen de la superficie del mortero afectado. La Figura 50 muestra la sección de rotura de un mortero común sin escoria donde se aprecian las partículas agregadas, los poros de la matriz y el gel CSH. Para observar la diferencia con un mortero con contenido en escorias blancas, se presenta la Figura 51, donde pueden diferenciarse las partículas de LFS no reactivas, los cristales de aluminatos asociados principalmente a este material y el gel CSH.

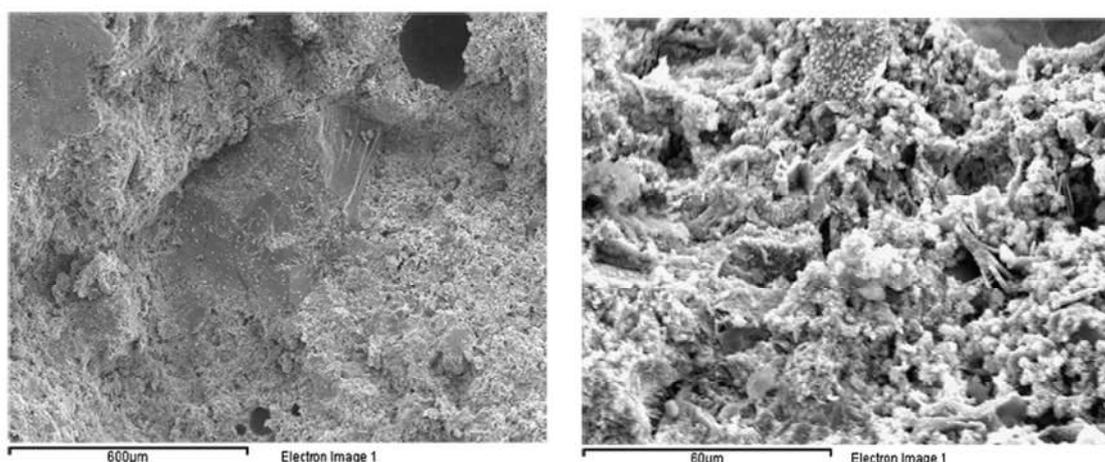


Figura 50. Mortero M-AC. Vista general de la fractura (izq), detalle de la fractura matricial (dcha). [Manso et al., 2011]

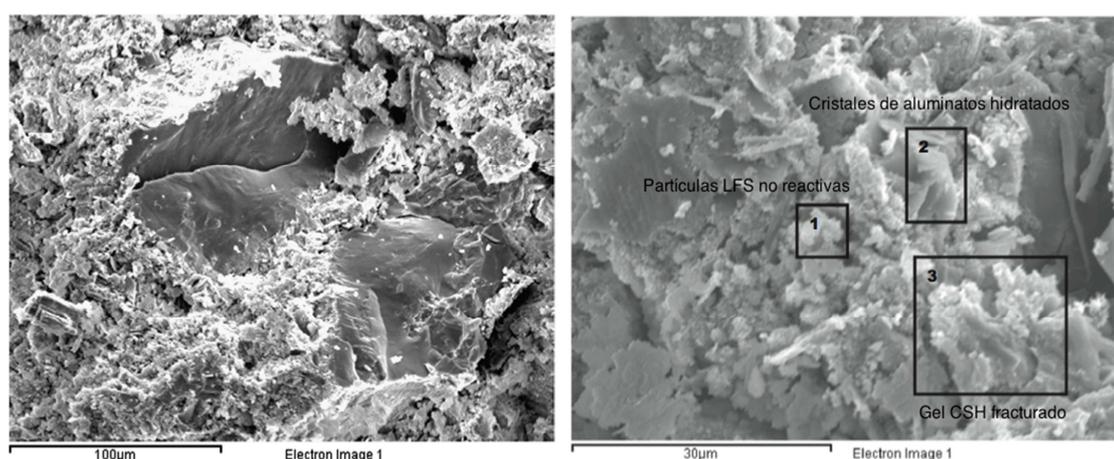


Figura 51. Mortero M-AE. Vista general de la fractura (izq), detalle de la fractura matricial (dcha). [Manso et al., 2011]

Tal y como se ha puesto de manifiesto, los componentes hidráulicos y el desarrollo de la hidraulicidad de la escoria blanca, hacen de este material un candidato positivo en mezclas aglutinantes para la construcción. Muchos estudios han centrado sus objetivos precisamente en la elaboración de morteros y hormigones empleando escorias blancas y aprovechándose de su potencial hidráulico [Tufekci et al., 1997] [Altun y Yilmaz, 2002] [Shi y Quian, 2002].

Las investigaciones sobre la incorporación de escorias blancas en hormigones no es muy extensa [Lima, 1999] [Papayianni y Anastasiou 2007] [Papayianni y Anastasiou, 2010] [Manso et al., 2011] [Anastasiou et al., 2014b]. El Doctor Polanco [Polanco et al., 2011], llevo a cabo un estudio en el que analizó las propiedades físicas, mecánicas e incluso la durabilidad de hormigones elaborados con escorias negras (EAFS) y blancas (LFS).

La escoria blanca, también ha sido estudiada en la industria del cemento como materia prima para la fabricación de Clinker [Dippenaar, 2005] [Tsakiridis et al., 2008] y como materia prima en la producción de cemento belítico sulfoaluminoso (SAB). La conclusión de este último trabajo determina que la escoria blanca tiene un adecuado potencial en cementos SAB de endurecimiento lento [Adolfsson et al., 2007].

El alto contenido en finos y su débil propiedad cementicia [Papayianni y Anastasiou, 2012] han sugerido su uso como material cementante [Akinmusuru, 1991] [Muhmood et al., 2009], así como sus propiedades hidráulicas y puzolánicas llevan a pensar en escenarios que conlleven aplicaciones de bajas resistencias [Tufekci et al., 1997] [Manso et al., 2005] [Papayianni y Anastasiou, 2007] [Rodríguez et al., 2009]. Con el objetivo de aumentar las resistencias mecánicas finales los investigadores sugieren varios métodos de procesar el material de partida de escoria blanca: refundido de la escoria [Adolfsson et al., 2011] [Muhmood et al., 2009], uso de activadores químicos [Shi, 2002] [Shi y Shunfu, 2003] ó el cribado del material según diferentes finuras [Shi, 2002] [Papayianni y Anastasiou, 2006].

La fabricación de diques [Montenegro et al., 2013], pavimentos para caminos rurales [Manso et al., 2005] o la estabilización de suelos [Kanagawa y Kuwayama, 1997] [Losañez, 2005] [Poh et al., 2006] [Ortega, 2011] [Manso et al., 2013] son otras de las alternativas de empleo de la escoria blanca en aplicaciones no estructurales de construcción.

Otros ámbitos de uso de las LFS se encuentran en la agricultura como corrector del pH de los suelos, en acuicultura para los bloques de pesca [Sasamoto et al., 2003] y en ingeniería medioambiental para la fijación de iones en la depuración de aguas [Proctor et al., 2000].

El contenido de los capítulos que siguen, se centran hacia el estudio sobre el proceso de estabilización e hidratación de las escorias blancas, en aras de aportar mayor conocimiento, en un aspecto tan relevante de este material. Por otro lado, la elaboración de morteros con diferentes tipologías de escoria blanca aportará otros puntos de vista, resultados y conclusiones que ayudarán al mejor entendimiento de su comportamiento de en matrices cementicias.

2.4. CONCLUSIONES RELATIVAS A LOS ANTECEDENTES

A partir de la revisión de los antecedentes expuestos en este capítulo, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

- ✓ La crisis ha provocado la necesidad de reorientar el sector de la construcción hacia la rehabilitación en aras de lograr un nuevo enfoque productivo. A este respecto, los morteros y la edificación forman un binomio perfecto, empleado en los últimos tiempos como valorizador.
- ✓ Desde hace décadas, se trata de incorporar distintos tipos de subproductos industriales en los morteros (y hormigones). Procurando además aventajarlo en su forma técnica, económica y funcional. Las escorias blancas es el subproducto utilizado y protagonista de la presente Tesis Doctoral.
- ✓ La escoria es un producto que sobrenada y flota en la superficie de los caldos líquidos de las aleaciones férreas. Cuando la escoria se forma en la fase de afino o metalurgia secundaria en el horno cuchara, se le denomina escoria blanca o LFS (Ladle Furnace Slag).
- ✓ Existen dos tipos de escoria blanca: la saturada en sílice y la saturada en alúmina. Las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las escorias blancas están estrechamente relacionadas, y varían en función de cada colada, tipología de la escoria, condiciones locales, diferencias durante el proceso de fabricación, e incluso debido a las variaciones en la chatarra.
- ✓ La conversión de las fases del silicato bicálcico (SC_2), la formación de aluminatos y la hidratación y carbonatación de la cal libre (CaO) y periclase

(MgO), son factores que afectan a la estabilidad volumétrica de las escorias blancas. Cuestión ésta dicho sea de paso, que históricamente ha marcado su empleo y estudio en el ámbito ingenieril.

- ✓ El estudio termogravimétrico y térmico de las escorias blancas, son una herramienta útil para conocer las reacciones químicas y transformaciones que se suceden, en el proceso de calentamiento entre los componentes mineralógicos de este material.
- ✓ Las escorias blancas muestran un potencial atractivo para su incorporación en matrices cementicias debido a sus propiedades hidráulicas. El ámbito de la construcción es el sector principal en el que se han estudiado las escorias blancas, poniendo especial énfasis en los morteros de albañilería.
- ✓ Además del campo de la construcción existen otros donde las escorias blancas pueden ofrecer soluciones y beneficios técnicos.
- ✓ La presente Tesis Doctoral se articulará a partir del conocimiento existente y con el objetivo principal de sentar las bases de utilización de la escoria blanca en la fabricación de morteros de albañilería.

3

MATERIALES: CARACTERIZACIÓN

- 3.1. Introducción
- 3.2. Escorias Blancas (LFS)
- 3.3. Arena Caliza
- 3.4. Cemento Portland
- 3.5. Conclusiones relativas a la caracterización de materiales

3.1. INTRODUCCIÓN

Para llevar a cabo la fase experimental de la presente investigación, se exponen a continuación los materiales utilizados:

- ✓ Escorias blancas (LFS) procedentes de la etapa de la metalurgia secundaria en las acerías de horno eléctrico de arco (HEA).
- ✓ Arena caliza procedente de la cantera de Amantegi en Mañaria (Vizcaya).
- ✓ Filler Calizo procedente de la cantera de Amantegi en Mañaria (Vizcaya).
- ✓ Cemento CEM I 52,5 R
- ✓ Cemento CEM II/A-M (V-L) 42,5 R

3.2. ESCORIAS BLANCAS (LFS)

A efectos de la presente Tesis Doctoral, las escorias blancas (LFS) son diferenciadas por su lugar de procedencia y proceso de fabricación a partir del cual se originan.

En este sentido, se dispone de dos tipos de escorias blancas (LFS) con origen en las plantas siderúrgicas Arcelor Mittal Sestao (en adelante, EB1), sita en Sestao (Vizcaya) y Arcelor Mittal Olaberria (en adelante, EB2), sita en Olaberria (Guipúzcoa).

Muestreo de las escorias empleadas

Para que los resultados de ensayos y caracterización sean fiables y reproducibles, tanto el muestreo como el transporte del material, han de ser adecuados. Con arreglo a ello, la recogida de las escorias blancas se efectuó según UNE EN 923-1.

Al objeto de evitar desviaciones debidas a la heterogeneidad del lote, se tomó una fracción de muestra amplia, representativa del lote, en diferentes puntos y a distintas alturas o profundidades del conjunto del apilamiento. Siguiendo las directrices de la norma arriba citada, se muestreó escoria de la parte inferior, central y superior del acopio.

A la hora de ejecutar el muestreo, se consideraron, también, otros factores tales como el modo de constitución del apilamiento, su forma o la posibilidad de segregación.

3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ESCORIA BLANCA EB1

La acería que suministra la escoria blanca EB1 para llevar a cabo la presente Tesis Doctoral, cuenta con unas instalaciones caracterizadas por disponer de procesos considerados como MTD (Mejores Tecnologías Disponibles).

En general, los productos fabricados en esta acería son planos. Dispone de una capacidad de 1,8 millones de toneladas de bobinas de acero laminadas en caliente y 600.000 toneladas de bobinas decapadas por año.

Entre sus mejoras tecnológicas se encuentra la configuración de la escoria de desulfuración durante el proceso de afino, empleándose bauxita en lugar de la sílice habitual. Este método permite ligeros ahorros económicos por tonelada de acero producido, debido a la sustancial diferencia de costos entre los citados materiales.

Tras el proceso de afino en horno-cuchara, el proceso llevado a cabo es similar al empleado con las escorias negras (EAF). El producto se extrae en caliente del horno y se vierte en un cono (Figura 52) que se transporta en vehículos especiales (Figura 53) hasta el foso de escorias donde se depositan junto a piscinas de escorias anteriores (frías).



Figura 52. Cono de vertido de escoria EAF caliente [Arribas, 2011]



Figura 53. Vehículo especial de transporte de escorias EAF [Arribas, 2011]

Cabe destacar que la escoria EB1 de partida empleada en este trabajo ha permanecido expuesta a la intemperie en los acopios de la acería durante varios meses, con las consiguientes reacciones internas que se producen en el material, es decir, con una maduración natural.

Caracterización morfológica de EB1

La escoria blanca EB1, es un material compuesto de forma general por tres tamaños (grava, arena y polvo) tal y como ya se apuntaba en el trabajo de Yildirim [Yildirim y Prezzi, 2011]. El material posee una compacidad y una cohesión medias (Figura 54).

Las partículas de mayor tamaño son fragmentos de baja esfericidad y elevada irregularidad.

Los tamaños de las partículas asociados a polvo y arena presentan formas más redondeadas, así como una superficie rugosa y una estructura cristalina.

Estas escorias presentan un grado muy relevante de alteración, que se corresponde precisamente con esa diferencia de tamaños tan severa, y se relaciona con la saturación en alúmina durante la fase de producción. La escoria se disgrega durante la hidratación inicial de la cal libre, pero vuelve a aglomerarse de nuevo en poco tiempo, formando una fracción de grava, al hidratarse los abundantes aluminatos cálcicos presentes.

Así mismo, se aprecian algunas inclusiones metálicas que no han podido ser retiradas en la fase correspondiente a la separación magnética. Por otro lado, estas escorias presentan un color grisáceo (Figura 54).



Figura 54. Muestra de escoria blanca EB1 (escala en cm)

Caracterización física de EB1

La aplicación de escorias blancas valorizadas en morteros de albañilería requiere garantizar tamaños de partícula inferiores a 2 mm, así como homogeneidad y repetitividad. En este sentido, es importante el conocimiento de la superficie específica del material.

Además de esta propiedad, se presenta la densidad de la muestra, característica física relevante en relación con la escoria blanca (Tabla 14).

ENSAYO	EB1
Densidad de la muestra seca (Mg/m ³) [UNE EN 1097-8]	2,75
Superficie específica (cm ² /g)	8799

Tabla 14. Características físicas de la escoria blanca EB1

El elevado valor de superficie específica queda justificado mediante el estudio de la distribución granulométrica, donde se constata un tamaño de partícula de EB1 realmente pequeño (0-20µm) toda vez que el material es molido para su futura sustitución parcial del cemento en morteros de albañilería (Figura 55). El ensayo se realizó mediante un analizador de tamaños de partícula por difracción láser de la casa Beckman Coulter, modelo LS 13320, basado en el principio de dispersión de luz.

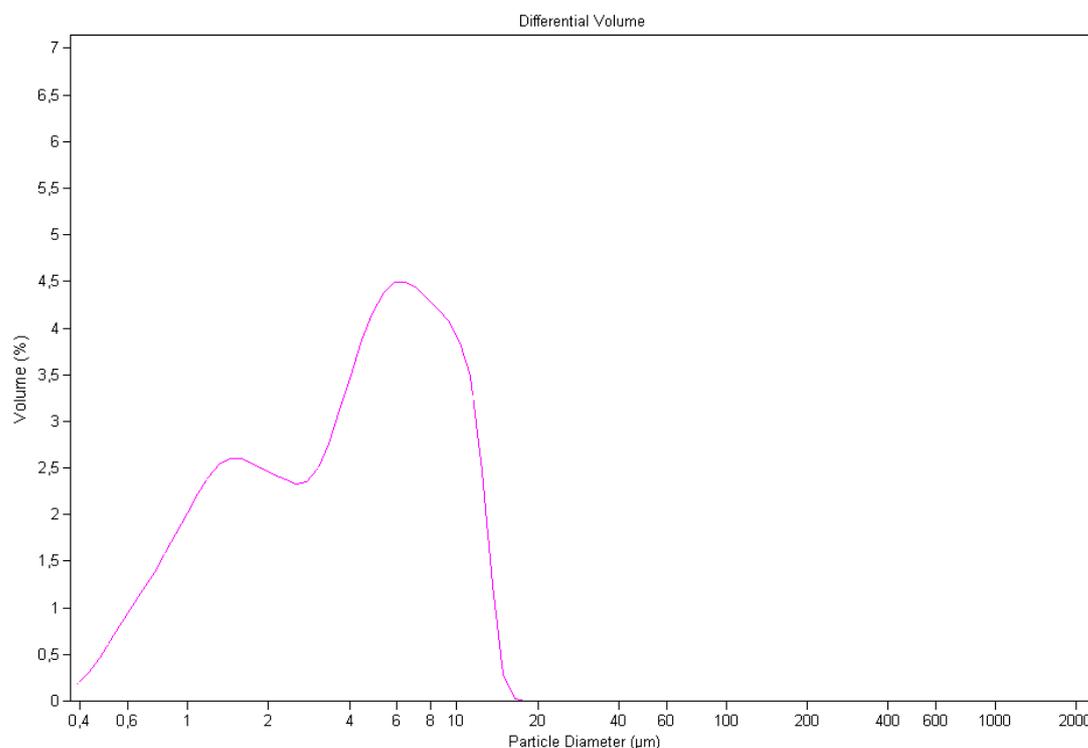


Figura 55. Curva de distribución granulométrica correspondiente a EB1

Caracterización química de EB1

La caracterización química se llevó a cabo mediante fluorescencia de Rayos X. El equipo utilizado fue un espectrómetro secuencial de fluorescencia de Rayos X por

dispersión de longitud de onda (WDXRF), de la marca PANalytical, modelo AXIOS, dotado con un tubo de Rh y tres detectores (flujo gaseoso, centelleo y sellado de Xe). El análisis de una muestra representativa de la escoria se realizó, una vez molida, sobre perla de vidrio en atmósfera de vacío. La perla se separó por fusión en un micro-horno de inducción mezclando con el fundente Spectromelt A12 de la casa Merck con la muestra seca y molida en proporciones de 20:1. Para la confección de las rectas de calibrado, se utilizaron patrones internacionales de rocas y minerales.

La Tabla 15, recoge la caracterización química (expresada en porcentaje de óxidos), obtenidos por FRX de la muestra analizada en forma de perla. La composición química obtenida es la composición típica de las escorias blancas LFS saturadas en alúmina, de acuerdo con los resultados presentados en investigaciones previas realizadas por otros autores [Adolfsson et al, 2011] [Yildirm y Prezzi, 2011].

El cálculo del contenido en sílice reactiva en la escoria blanca EB1 se realizó, según la correspondiente norma [UNE 80225].

ELEMENTOS MAYORES (% ÓXIDOS)	% EN PESO	% EN PESO REAL
SiO ₂	2,87	3,77
Al ₂ O ₃	21,91	28,82
Fe ₂ O ₃ (total)	2,90	3,82
MnO	0,22	0,29
MgO	4,83	6,36
CaO	41,02	53,96
Na ₂ O	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00
TiO ₂	0,11	0,14
P ₂ O ₅	0,03	0,04
SO ₃	2,13	2,80
LOI	26,90	0
%Sílice Reactiva	4,51*	5,92*

*Sobre el valor de SiO₂ total

Tabla 15. Caracterización química de EB1 mediante FRX

La composición elemental de la escoria blanca indica un predominio del cal y alúmina, acompañados por óxidos de magnesio, hierro y silicio en menores proporciones relativas. Evidentemente, esta composición elemental coincidirá con las principales fases cristalinas que se determinan mediante el análisis mineralógico. La composición química difiere, para algunos compuestos, de la referenciada por otros autores (Tabla 3), lo cual se atribuye principalmente al

modo en que esta escoria es saturada durante el proceso de afino en planta (alúmina).

Una especial mención merece la determinación del contenido de cal y magnesia libre, compuestos tradicionalmente asociados al potencial de expansión. La Tabla 16 recoge los contenidos porcentuales de estos compuestos, si bien es la técnica de TGA determinará la idoneidad de dichos resultados obtenidos mediante ensayos normalizados.

COMPUESTOS	PROCEDIMIENTO	EB1
CaO _{libre} (%)	UNE 1744-1	1,25%
MgO _{libre} (%)	[Katyal et al., 1998]	0,66%

Tabla 16. Contenidos en CaO y MgO libre en EB1

La escoria blanca EB1 presenta en torno a un 6,4% de MgO total. La reducida cantidad de MgO libre (0,66%) permitiría afirmar que la mayoría del magnesio se encuentra, bien combinado con otros elementos en las fases cristalinas con magnesio (hidrotalcita y cordierita), bien fijada en una matriz amorfa no hidratable.

Por su parte, el contenido inicial de óxido de calcio libre presente en la muestra de escoria blanca EB1 es también bajo, lo que permitiría afirmar que se produce un incremento del contenido de calcita a costa de reducirse la cantidad de portlandita, conforme el material se carbonata con el paso del tiempo en el acopio de las acerías.

Por otro lado, el porcentaje de sílice reactiva induce a pensar que se trata de un material de baja puzolanicidad y débiles propiedades cementicias como conglomerante [UNE 80225] [Malhotra y Mehta, 1996].

Caracterización mineralógica de EB1

La composición mineralógica de las escorias blancas, depende en gran medida de la velocidad de enfriamiento de la escoria en el proceso de fabricación del acero. Una velocidad de enfriamiento lenta favorece la formación de la estructura cristalina [Manso et al., 2005] [Adolfsson et al., 2011] [Yildirim y Prezzi, 2011]. Como ya se ha apuntado anteriormente, los compuestos predominantes en la composición mineralógica de las escorias blancas son, en general: óxidos de calcio, silicio, magnesio y aluminio [Shi y Qian, 2000] [Serjun et al., 2013].

Para la caracterización se utilizó el método de polvo desorientado, previa molienda de la muestra. Las medidas difractométricas se efectuaron con un difractómetro Philips X'Pert Pro MPD pw3040/60, equipado con tubo emisor de cobre. Los espectros de polvo desorientado se registraron desde 2 a 75 grados con una velocidad de barrido de 2 grados por minuto. El tubo generador de rayos X utiliza como cátodo un filamento de wolframio y como ánodo una placa de cobre ($\text{CuK}\alpha$). La intensidad de corriente y voltaje aplicados al tubo generador de rayos X fué de 40 mA y 40 KV y las rendijas de divergencia y recepción de 1 y 0,18 grados, respectivamente. Para su adecuado procesamiento, las muestras analizadas se molieron y homogeneizaron automáticamente en un micromolino.

El difractograma y el análisis mineralógico correspondiente de la escoria blanca EB1 se muestran en la Figura 56 y Tabla 17.

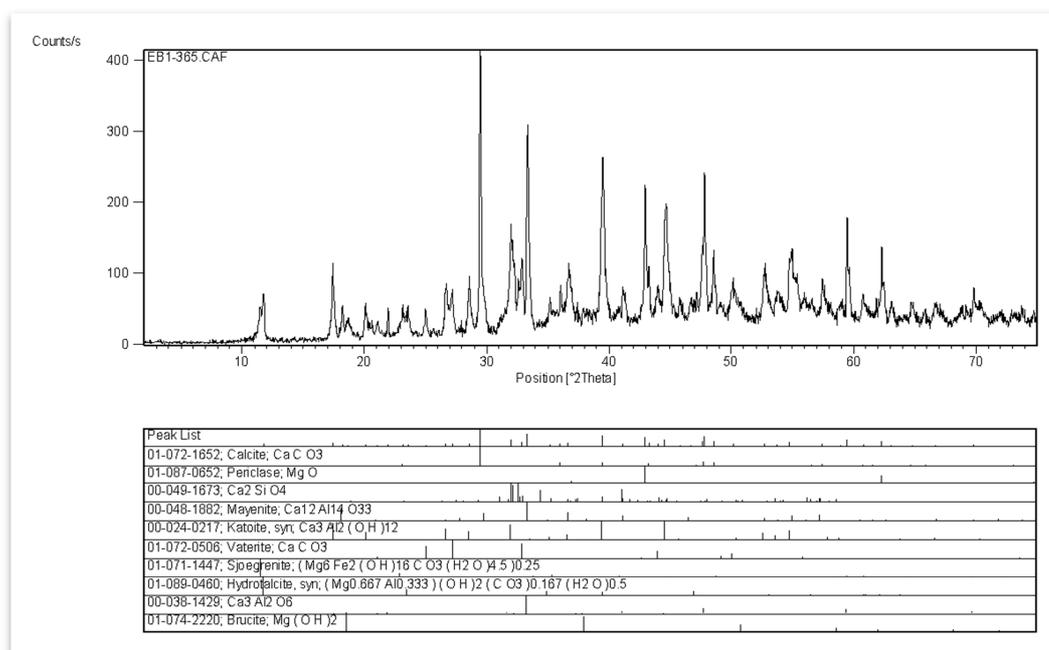


Figura 56. Difractograma correspondiente a EB1

FASE MINERAL	EB1
Aluminato Tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)	•••
Calcio-Olivino (Ca_2SiO_4)	••
Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	•
Calcita (CaCO_3)	•••••
Hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)	•••
Mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)	•
Katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)	•••
Sjögrenita ($\text{Mg}_6\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)	••
Periclasa (MgO)	••
Vaterita (CaCO_3)	••

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del mineral)

Tabla 17. Composición mineralógica de EB1

Predomina el aluminato tricálcico, la calcita, hidrotalcita y la katoita (aluminato hidratado), acompañados por periclasa, portlandita, mayenita y sjögrenita, entre otros.

La elevada cantidad de calcita infiere que la carbonatación constituye una de las principales reacciones producidas durante el proceso de maduración, en presencia de agua y aire, a lo largo del tiempo que la escoria permanece acopiada.

Además de estas fases cristalinas, se detectó la presencia de brucita. Ello, denota que inicialmente ya se había producido la hidratación parcial de la periclasa, poniendo de manifiesto una baja eficacia en la hidratación de la magnesia libre en forma de periclasa. Cabe aventurar, por tanto, que los procesos de expansión no han de ligarse, única o fundamentalmente, a la hidratación de la periclasa.

Análisis térmico (TGA) de EB1

El estudio termogravimétrico, junto con el apoyo de la técnica de difracción de rayos X (DRX), resulta adecuado para conocer las reacciones químicas y las transformaciones que se suceden en el proceso de envejecimiento, entre los componentes mineralógicos de la escoria blanca de horno de cuchara.

Para el análisis se empleó una muestra significativa de EB1 (en polvo) que fué depositada en el interior de un crisol cilíndrico de alúmina. El conjunto se suspende sobre un brazo de la balanza junto con otro crisol vacío, que sirve para valorar, por referencia, el calor ganado o cedido por las muestras. Todo ello se introdujo en un horno vertical en atmosfera controlada para evitar reacciones no

deseadas, evitando de esta manera registros que falseen la variación de masa o la entalpia.

A medida que la temperatura del horno va en aumento (de forma controlada), se realiza un registro sistemático y periódico de tres parámetros de referencia:

- 1- La temperatura del horno, para conocer y controlar su ritmo de crecimiento.
- 2- La evolución de la masa, que permitirá conocer las reacciones químicas de descomposición que se suceden entre los componentes de la escoria blanca.
- 3- El intercambio de calor de la muestra con el exterior como resultado de las transformaciones producidas, ya sean reacciones químicas de descomposición o de oxidación, y las transformaciones alotrópicas mostrando así el balance energético de transferencia.

Para una correcta interpretación de los gráficos, las variaciones de masa se representan mediante la línea de color verde y las de entalpia de color azul. La Figura 57 resultante del ensayo para EB1 se muestra a continuación.

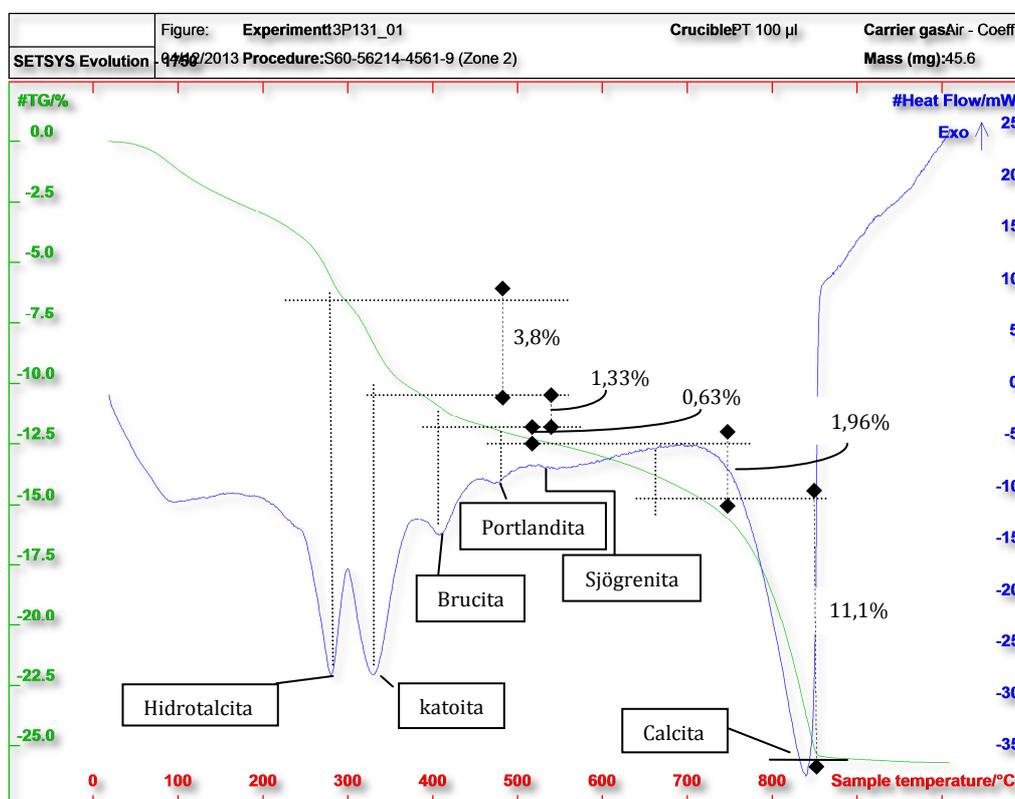


Figura 57. Análisis térmico (TGA) de la muestra de escoria blanca EB1

El calentamiento durante el ensayo se ha realizado hasta la temperatura de 1000°C, a un ritmo de 5°C/minuto. Una vez concluido el proceso podemos destacar las siguientes transformaciones en los componentes de la muestra:

- Para temperaturas inferiores a 100°C, se pierde la humedad natural de la EB1.
- Hasta los 370°C se produce la deshidratación de los aluminatos cálcicos que hayan reaccionado previamente con el agua y de la hidrotalcita y sjögrenita (280°C).
- Descomposición del Hidróxido de Magnesio o Brucita ($Mg(OH)_2$) a 420°C en magnesita (MgO), por la pérdida de agua de la molécula.
- Descomposición de la portlandita a 460°C, con pérdida de agua.
- Descarbonatación de la calcita ($CaCO_3$) a 840°C, con pérdida de CO_2

A partir del gráfico de la Figura 57 y las estimaciones realizadas sobre la misma:

$$1,96\% Mg_6Fe(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O) \cdot \frac{6 \cdot 44 \frac{g}{mol} MgO}{603,76 \frac{g}{mol} Mg_6Fe(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)} +$$

$$1,33\% Mg(OH)_2 \cdot \frac{40 \frac{g}{mol} MgO}{18 \frac{g}{mol} H_2O} = 3,8\% MgO$$

$$11,1\% CaCO_3 \cdot \frac{56 \frac{g}{mol} CaO}{44 \frac{g}{mol} CO_2} + 0,63\% Ca(OH)_2 \cdot \frac{56 \frac{g}{mol} CaO}{18 \frac{g}{mol} H_2O} = 16\% CaO$$

se puede concluir que el contenido en cal libre de la muestra original es del 16% sobre escoria envejecida tras el enfriamiento de la colada, mientras que el contenido en magnesita libre de la escoria envejecida es del 3,8%. De esta forma se puede deducir que las técnicas de determinación de cal UNE 1744-1 y magnesita libre [katyal et al., 1998] no ofrecen resultados fiables, en tanto que no coinciden con ninguna de las técnicas experimentales de análisis mineralógico y termogravimétrico; técnicas sustancialmente más precisas [Ortega et al., 2014]. Este hecho, conduce a la no determinación de la cal libre y magnesita libre para la escoria blanca EB2 mediante los procedimientos UNE 1744-1 y [Katyal et al., 1998].

3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE ESCORIA BLANCA EB2

La tecnología que utiliza la acería que suministra la escoria blanca EB2, se ajusta al sistema tradicional para el proceso de afino, de forma que lleva a cabo la desulfuración con una escoria básica saturada en sílice.

Sus instalaciones se dedican de forma principal a productos largos. Se producen 1 millón de toneladas/año de semi-acabado de los cuales 900000 toneladas/año corresponden a producto terminado. Los productos aquí fabricados se utilizan principalmente en las industrias de la edificación y la construcción metálica.

El procedimiento de retirada de la escoria una vez generada, sigue una secuencia similar al descrito en el apartado 3.2.1.

En esta ocasión la escoria EB2 de partida empleada en este trabajo, es una escoria que ha permanecido expuesta a la intemperie en los acopios de la acería únicamente para su enfriamiento. Se puede considerar por lo tanto, prácticamente, una escoria recién salida del proceso de producción, aunque también durante ese enfriamiento se producen los procesos de meteorización en mayor o menor medida.

Caracterización morfológica de EB2

EB2, es un material homogéneo y pulverulento de estructura cristalina, con partículas subredondeadas de elevada esfericidad y color blanquecino, tal y como se ilustra en la Figura 58.

La escoria EB2 ofrece, también, un rasgo relevante de alteración que se corresponde en esta ocasión con la apariencia pulverulenta que presenta este material. Esto es consecuencia de la saturación en sílice durante la fase de producción. El resultado se traduce en una elevada proporción de SiO₂ y, en consecuencia, β -Ca₂SiO₄, lo que hace que estas escorias sufran un proceso de meteorización total, disgregándose en un estado de polvo muy típico tal y como mencionan en sus trabajos varios autores [Drissen y Art, 2000] [Manso et al., 2005] [Tossavainen et al., 2007] [Branca et al., 2009] [Rodríguez et al., 2013], entre otros.

Una vez más, se constata la presencia de algunas inclusiones metálicas que no han podido ser retiradas en la fase correspondiente a la separación magnética.



Figura 58. Muestra de escoria blanca EB2 (escala en cm)

Caracterización física de EB2

Algunas de las características físicas más importantes en relación con la escoria blanca, se presentan en la Tabla 18.

ENSAYO	EB2
Densidad de la muestra seca (mg/m^3) [UNE EN 1097-8]	3,03
Superficie específica (cm^2/g)	1600

Tabla 18. Características físicas de la escoria blanca EB2

El valor de la densidad de EB2, se corresponde con valores cercanos en este tipo de escorias con altos contenidos de sílice [Tossavainen et al., 2007] [Papayianni y Anastasiou, 2010] [Manso et al., 2011] [Prieto et al., 2013]. La notable disminución de superficie específica de EB2 frente a EB1, es precisamente la que se apunta en anotaciones anteriores, y que alude a la molienda de EB1 para su futura sustitución en morteros de albañilería, constatando un tamaño de partícula realmente pequeño e inferior al de EB2.

Caracterización química de EB2

La determinación de su composición química se realizó mediante fluorescencia de rayos X con el mismo equipo y procedimiento descrito en el apartado 3.2.1.

La Tabla 19, recoge la caracterización química (expresada en porcentaje de óxidos), obtenidos por FRX de la muestra analizada en forma de perla. La composición química que se presenta, es la composición típicamente mostrada por

las escorias blancas LFS saturadas en sílice, de acuerdo con los resultados de investigaciones previas realizadas por otros autores (Tabla 3).

ÓXIDOS	% EN PESO	% EN PESO REAL
SiO ₂	22,37	22,94
Al ₂ O ₃	4,31	4,42
Fe ₂ O ₃ (total)	0,99	1,01
MnO	0,22	0,22
MgO	5,84	5,99
CaO	60,11	61,64
Na ₂ O	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00
TiO ₂	0,33	0,34
P ₂ O ₅	0,01	0,01
SO ₃	3,34	3,43
LOI	4,62*	0
%Sílice reactiva	23,09**	23,68**

* La LOI en esta muestra no supone pérdida de peso, sino ganancia, atribuible al cambio del estado de oxidación de algunos elementos presentes en la muestra original durante la calcinación (ferroso a férrico, azufre elemental o sulfuro a sulfato...). Para esta muestra, además, se ha determinado de manera semicuantitativa que contiene aproximadamente 3,5% de flúor.

**Sobre el valor de SiO₂

Tabla 19. Caracterización química de EB2 mediante FRX

La composición elemental de la escoria blanca EB2, indica un predominio de calcio y de silicio, acompañados por magnesio, hierro y aluminio en menores proporciones relativas. Evidentemente, esta composición elemental coincidirá con las principales fases cristalinas que se determinan mediante el análisis mineralógico. La composición química difiere, para algunos compuestos, de la referenciada por otros autores (Tabla 3), lo cual se atribuye principalmente a cada colada, las condiciones locales, las diferentes prácticas durante la fabricación, e incluso las variaciones metálicas de la chatarra, pudiendo todas ellas afectar de forma significativa [Caijun Shi, 2002] [Posch et al., 2002] [Shi y Shunfu, 2003] [Tossavainen et al., 2007] [Bougara et al., 2010].

El cálculo del contenido en sílice reactiva en la escoria blanca EB2 se realizó según la correspondiente norma [UNE 80-225]. A diferencia de la escoria blanca EB1, ésta presenta un porcentaje de sílice reactiva (23,09%) muy cercana al límite necesario para clasificar un material como puzolánico según la Instrucción para la Recepción de Cementos RC-08 [UNE 80-225], lo que invita a pensar que se trata de un material con propiedades latentes puzolánicas y cementicias, y por lo tanto útil como conglomerante en aplicaciones de morteros de albañilería.

Caracterización mineralógica de EB2

La determinación de la composición mineralógica de la escoria blanca EB2 se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) con el mismo equipo y procedimiento descrito en el apartado 3.2.1. El difractograma y el análisis mineralógico correspondientes al análisis de la escoria blanca EB2 se muestran en la Figura 59 y Tabla 20.

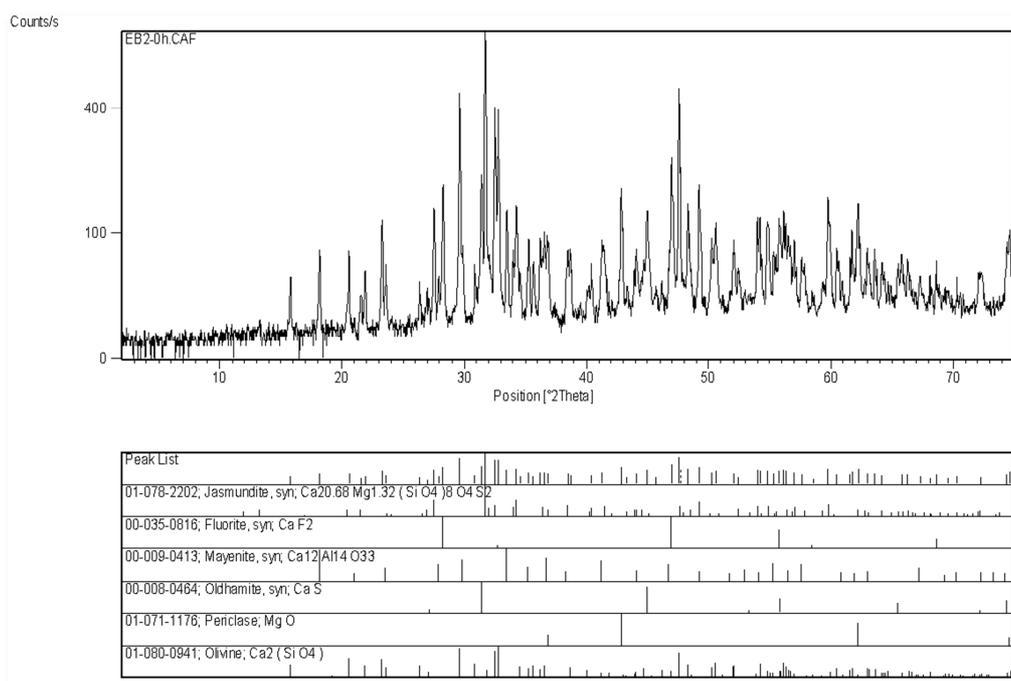


Figura 59. Difractograma correspondiente a EB2

FASE MINERAL	EB2
Olivino (Ca_2SiO_4)	•••••
Fluorita (CaF)	••
Jasmondita ($Ca_{20,68}Mg_{1,32}(SiO_4)_8O_4S_2$)	••
Mayenita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$)	••
Periclase (MgO)	••
Oldhamita (CaS)	••

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del mineral)

Tabla 20. Composición mineralógica de EB2

De la misma forma que en la escoria EB1, la muestra analizada está compuesta por una mezcla muy compleja de sustancias en la que predominan compuestos de calcio, aluminio y magnesio. En este caso, sin embargo, hay gran presencia de

olivino, y en menor medida la fluorita, jasmundita y mayenita, acompañados por periclasa y oldhamita.

La elevada cantidad de olivino infiere que la combinación de la sílice y la cal libre se ha realizado en estado líquido. En este caso, el proceso de expansión no ha de ligarse principalmente a la cal libre, ya que ella se encuentra casi por completo combinada.

La presencia de periclasa denota que inicialmente aún no se ha producido su hidratación y/o carbonatación. Cabe aventurar, por tanto, que los procesos de expansión podrían, entre otros factores, asociarse a la futura hidratación, carbonatación y/o formación de otros compuestos expansivos de la periclasa.

Análisis térmico (TGA) de EB2

El análisis térmico (TGA) de la escoria blanca EB2 se realizó mediante el mismo equipo y procedimiento descrito en el apartado 3.2.1.

La Figura 60 resultante del ensayo para EB2 se muestra a continuación.

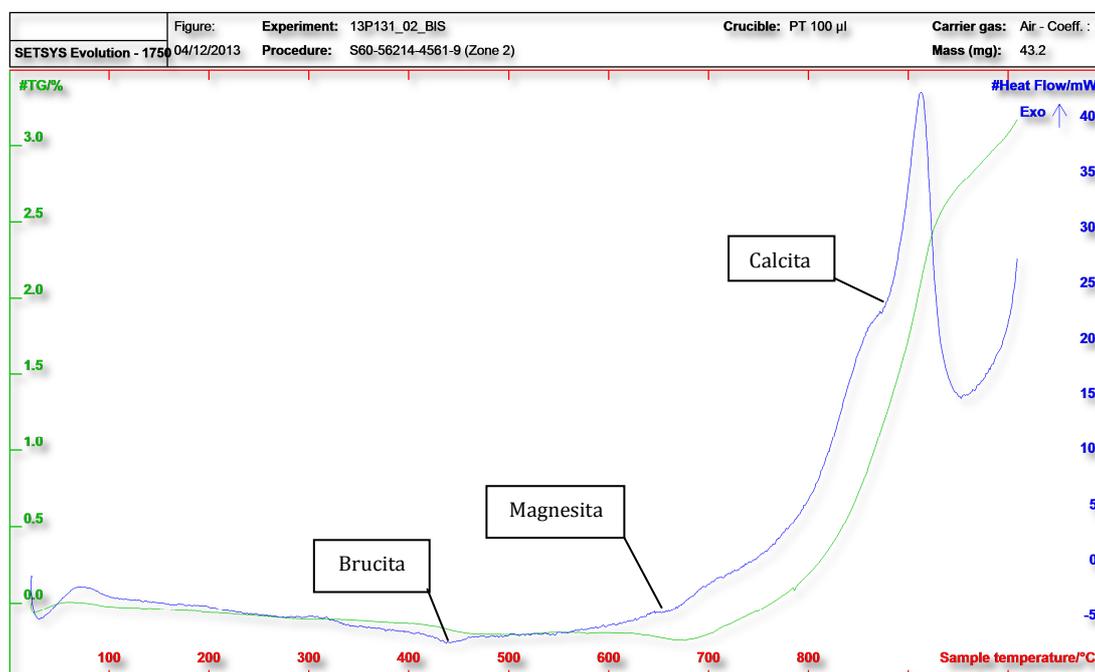


Figura 60. Análisis térmico (TGA) de la muestra de escoria blanca EB2

Nuevamente, el calentamiento durante el ensayo, se ha realizado hasta la temperatura de 1000°C, a un ritmo de 5°C/minuto. Una vez concluido el proceso, podemos destacar las siguientes transformaciones en los componentes de la muestra:

- Para temperaturas inferiores a 100°C, se pierde la humedad natural de la EB2.
- Descomposición del Hidróxido de Magnesia o Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) a 420°C en Magnesia (MgO), por la pérdida de agua de la molécula.
- Descomposición de una pequeña cantidad de Magnesita (MgCO_3) no apreciada en difracción de Rayos X, a 680°C.
- Cerca de los 900°C, oxidación de los sulfuros presentes en la escoria (Oldhamita) a sulfitos o sulfatos, con ganancia de oxígeno.
- En torno a los 950-1000°C, oxidación del hierro metálico o de hierro +2 a hierro +3, si existe en las muestras.
- Descomposición de una pequeña cantidad de calcita (CaCO_3) no apreciada en difracción de Rayos X, a 870°C.

3.3. ARENA CALIZA

La arena caliza empleada procede de la cantera de Amantegi en Mañaria (Bizkaia) y ha sido suministrada por Morteros y Revocos Bikain, S.A.

Caracterización morfológica de la arena caliza

Este árido procede de una roca de grano fino con color gris oscuro, muy compacta y de elevada cohesión.

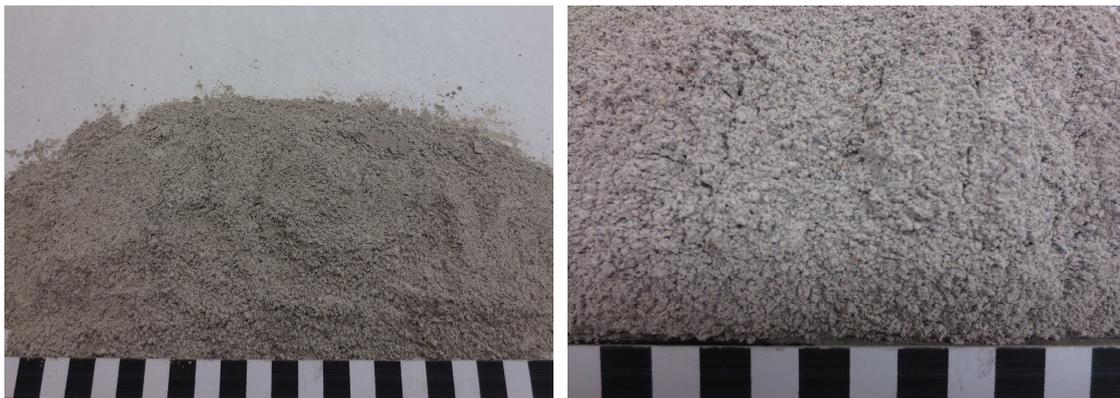


Figura 61. Muestra de arena caliza (escala en cm)

Se trata de fragmentos muy pequeños (fracción 0-2 mm) de una roca caliza compuesta, principalmente, por calcita. Su textura es rugosa, con un aspecto muy homogéneo, sin rasgos de alteración.

Caracterización física de la arena caliza

El estudio de las distribuciones de tamaño de partícula se determinó, con arreglo a la norma UNE EN 933-1, sobre una muestra representativa. Las curvas de distribución granulométrica acumulada, que representa el porcentaje de masa acumulada que pasa por cada uno de los tamices correspondientes, se ilustran en la Figura 62.

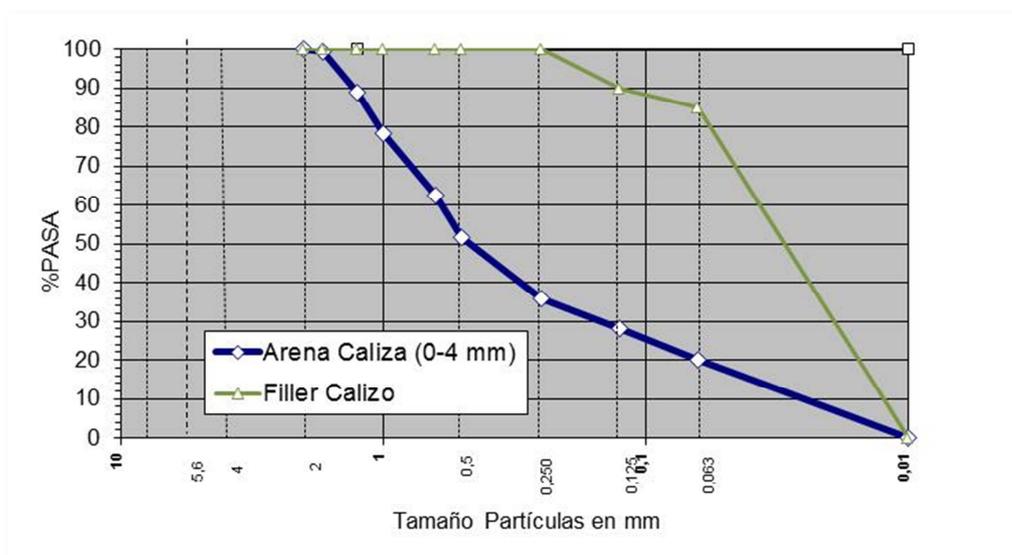


Figura 62. Distribución granulométrica de la arena caliza

El contenido en finos por debajo de $0,063\mu\text{m}$ de la fracción fina del árido calizo alcanza valores en torno al 18%-22%. No se considera necesaria más información acerca del filler calizo.

Las propiedades de absorción y densidad de la arena caliza se presentan en la Tabla 21.

PROPIEDAD	VALOR
Absorción (%)	0,86
Densidad (g/cm^3)	2,68

Tabla 21. Absorción y densidad de la arena caliza

Las características físico-mecánicas y químicas de la arena caliza, se presentan en la Tabla 22.

ENSAYO	ARENA CALIZA (0-4 mm)
Contenido en finos (%) [UNE EN 933-1]	16
Equivalente de arena (%) [UNE EN 933-8]	65
Azul de metileno (g de colorante/kg fracción 0/2) [UNE EN 933-9]	---
Índice de lajas (%) [UNE EN 933-3]	---
Absorción (%) [UNE EN 1097-6]	0,86
Densidad de la muestra saturada con superficie seca (Mg/m^3) [UNE EN 1097-6]	2,68
Densidad de la muestra seca (Mg/m^3) [UNE EN 1097-6]	2,66
Friabilidad arena (%) [UNE 83115 EX]	26

Tabla 22. Caracterización físico-mecánica de arena caliza para su uso en morteros de albañilería

La arena caliza objeto de estudio presenta unas características físicas típicas de este tipo de material.

Caracterización química de la arena caliza

La determinación de la composición química de la arena caliza, se efectuó

mediante fluorescencia de rayos X, utilizando el mismo equipo y procedimiento descrito en el apartado 3.2.1.

La pérdida por calcinación (PPC), se determinó calcinando la muestra en atmósfera oxidante a 975 °C durante 1 hora, de acuerdo a la UNE-EN 196-2:2006. La Tabla 23 compila la composición química (expresada en porcentaje de óxidos) de la arena caliza utilizada en la presente Tesis Doctoral. Dado que la arena analizada posee naturaleza caliza, el compuesto mayoritario presente en su composición química es el óxido de calcio (CaO).

ÓXIDOS (%)	ARENA CALIZA
CaO	51,68
SiO ₂	3,54
Al ₂ O ₃	2,52
MgO	0,64
Fe ₂ O ₃	0,34
SO ₃ Total	0,39
K ₂ O	0,25
TiO ₂	0,05
Pérdida por calcinación (PPC)	42,30

Tabla 23. Composición química de la arena caliza

Adicionalmente, en la Tabla 24 se comparan las características químicas de la arena caliza, con los límites establecidos en la norma UNE EN 13139 (Áridos para morteros) y UNE EN 998-2 (Especificaciones de los morteros para albañilería)

ENSAYO	ARENA CALIZA (0-4 mm)	LÍMITES UNE EN 13139 Y UNE EN 998-2
Cloruros solubles en agua (%) [UNE EN 1744-1]	< 0,0007	≤ 0,05% en morteros con refuerzos metálicos
Sulfatos solubles en ácido (% SO ₃) [UNE EN 1744-1]	< 0,20	≤ 0,8%
Compuestos totales de azufre (% SO ₃) [UNE EN 1744-1]	< 0,20	≤ 1%
Reactividad álcali-sílice [UNE-EN-146507-1]	No reactivo	No reactivo

Tabla 24. Caracterización química de la arena caliza frente a los límites establecidos por norma

La arena caliza objeto de estudio cumple todos los requisitos químicos establecidos por las normas citadas anteriormente.

Caracterización mineralógica de la arena caliza

La composición mineralógica se determinó por la técnica de difracción de rayos X, mediante el mismo equipo y procedimiento descrito en el apartado 3.2.1. (Figura 63).

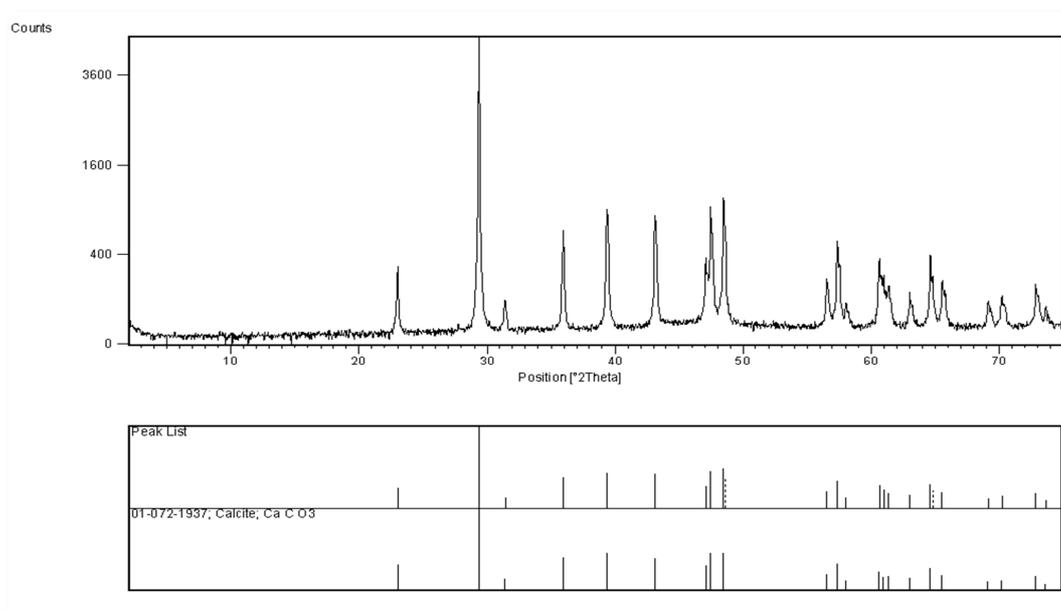


Figura 63. Composición mineralógica de la arena caliza

La identificación de los picos de difracción de la arena caliza revela la existencia de calcita (95%) y de dolomita (5%).

3.4. CEMENTO PORTLAND

Los cementos utilizados en la presente Tesis Doctoral fueron suministrados por CEMENTOS LEMONA, perteneciente al GRUPO CRH [www.crh.com].

3.4.1.CEMENTO TIPO I (CEM I)

El Cemento CEM I 52,5 R es un cemento de alta resistencia (52,5MPa a 28 días) y con resistencia inicial elevada.

Caracterización química del Cemento Tipo I

La composición química del cemento utilizado, expresada como óxidos, se obtuvo por fluorescencia de rayos X, con el mismo equipo y procedimiento descrito en el apartado 3.2.1. La Tabla 25 presenta la caracterización química del CEM I 52,5 R.

ÓXIDOS	COMPOSICIÓN (%)
CaO	63,43
SiO ₂	18,56
Al ₂ O ₃	5,05
Fe ₂ O ₃	3,29
MgO	1,49
K ₂ O	0,71
Na ₂ O	0,21
PPC	2,72

Tabla 25. Caracterización química del CEM I 52,5R

El análisis de la composición química del CEM I 52,5R revela que el componente mayoritario es el óxido de calcio, seguido por el óxido de silicio, y en menor proporción los óxidos de aluminio, hierro y azufre.

Caracterización física del Cemento Tipo I

La densidad real del CEM I 52,5R se determinó mediante el uso del volumenómetro de Le Chatelier de acuerdo a la norma UNE 80103:1986. El método consiste en colocar una masa de cemento, conocida y previamente desecada según UNE 80220:2000, en el interior de un recipiente lleno de propanol (no reactivo con el cemento) hasta un primer nivel dado. Al introducir el cemento, se produce un desplazamiento del líquido densimétrico hasta un segundo nivel, dentro de una escala graduada que permite conocer, mediante lectura directa, el volumen de la masa de cemento. La densidad del cemento, recogida en la Tabla 26, se calcula dividiendo su masa entre el volumen desplazado.

MUESTRA	LECTURA INICIAL (cm ³)	MASA DEL CEMENTO (g)	LECTURA FINAL (cm ³)	DIFERENCIA DE LECTURAS (cm ³)	DENSIDAD MEDIA REAL (g/cm ³)
1	1,2	60,0006	20,7	19,14	3,134
2	1,4	60,0008	20,9	19,14	

Tabla 26. Caracterización física del CEM I 52,5R

La finura del cemento se determinó mediante el método de permeabilidad al aire o método Blaine de acuerdo al procedimiento de ensayo establecido en la norma UNE-EN 196-6:2010.

La finura del cemento se mide como superficie específica mediante la observación del tiempo que tarda una cantidad fija (ml) de aire en pasar a través de una masa compactada de cemento, de dimensiones y porosidad especificadas. Bajo condiciones normalizadas, y según la ley de Stokes, la superficie específica del cemento es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo necesario para que una cantidad de aire pase a través de la capa compactada de cemento.

El número y distribución de poros individuales se determina mediante distribución granulométrica del cemento, que a su vez determina el tiempo para el paso de aire. Este método es más comparativo que absoluto, siendo necesaria una muestra de referencia, con superficie específica conocida, para la calibración del aparato.

Para una porosidad especificada de $e=0,5$ y una temperatura de ensayo de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ la superficie específica S (cm²/g) se expresa de acuerdo a la ecuación:

$$S = \frac{[524,2 * K * (t)^{0,5}]}{\rho}$$

Dónde:

K es la constante del aparato utilizado, de valor 2,669

t es el tiempo medido en segundos

ρ es la densidad del cemento determinada en g/cm³

La superficie específica del cemento utilizado se presenta en la Tabla 27.

Capítulo 3

MUESTRA n°	ρ APARENTE (g/cm ³)	K	T (°C)	t (s)	S _{media} (cm ² /g)
1	3,05	2,669	19	121	4,975
2	3,05	2,669	19	121	
3	3,05	2,669	19	120	
4	3,05	2,669	19	120	

Tabla 27. Superficie específica del CEM I 52,5R

El estudio de la distribución granulométrica, se realizó mediante un analizador de tamaños de partícula por difracción láser de la casa Beckman Coulter, modelo LS 13320, basado en el principio de dispersión de luz. La Figura 64 muestra la citada distribución.

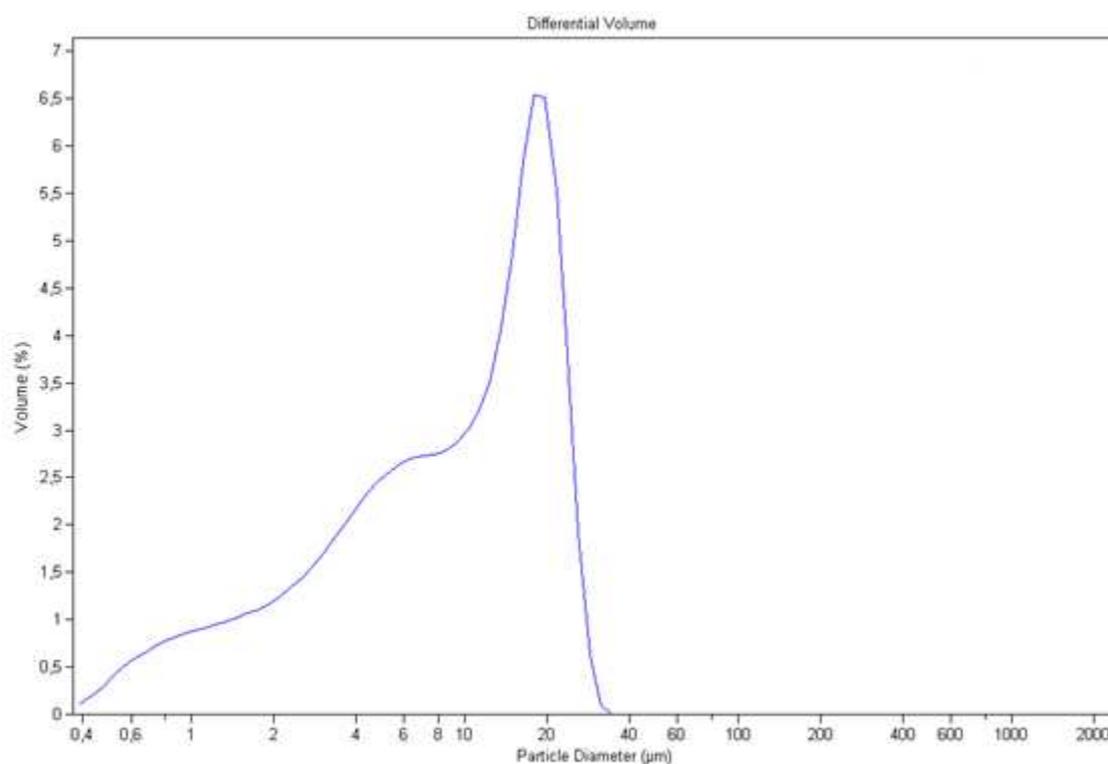


Figura 64. Curva de distribución granulométrica correspondiente al CEM I 52,5R.

El tamaño partícula que presenta este Cemento varía de 0,4-38 μm , siendo entorno a 20 μm los tamaños de presencia máxima, en esta distribución prácticamente unimodal.

3.4.2.CEMENTO TIPO II (CEM II)

El CEM II/A-M (V-L) 42,5 R, es un cemento Portland mixto, de gama alta de Clinker, con adición de caliza y de ceniza volante, de resistencia media alta (42,5 MPa a 28 días) y con resistencia inicial elevada.

Caracterización química del Cemento Tipo II

La composición química del cemento utilizado, expresada como óxidos, se obtuvo por fluorescencia de rayos X, con el mismo equipo y procedimiento descrito en el apartado 3.2.1. La Tabla 28 presenta la caracterización química del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R.

ÓXIDOS	COMPOSICIÓN (%)
CaO	58,29
SiO ₂	20,83
Al ₂ O ₃	6,40
Fe ₂ O ₃	3,51
MgO	1,62
K ₂ O	0,90
Na ₂ O	0,20
PPC	4,53

Tabla 28. Caracterización química del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R

El análisis de la composición química del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R, revela que el componente mayoritario es el óxido de calcio, seguido por el óxido de silicio, y en menor proporción los óxidos de aluminio, hierro y azufre.

Caracterización física del Cemento Tipo II

La densidad real del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R se determinó mediante el mismo equipo y procedimiento que el descrito en el Cemento Tipo I. La densidad del cemento, recogida en la Tabla 29, se calcula dividiendo su masa entre el volumen desplazado.

MUESTRA	LECTURA INICIAL (cm ³)	MASA DEL CEMENTO (g)	LECTURA FINAL (cm ³)	DIFERENCIA DE LECTURAS (cm ³)	DENSIDAD MEDIA REAL (g/cm ³)
1	1,2	60,0006	20,7	19,7	3,05
2	1,4	60,0008	20,9	19,7	

Tabla 29. Caracterización física del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R

Capítulo 3

La finura del cemento se determinó una vez más mediante el método descrito en el Cemento tipo I de acuerdo al procedimiento de ensayo establecido en la norma UNE-EN 196-6:2010. La superficie específica del cemento utilizado se presenta en la Tabla 30. Evidentemente se constata una menor superficie específica que el CEM I 52,5R, pues su menor clase resistente es motivada también, en parte, por una menor finura de molido.

MUESTRA nº	ρ APARENTE (g/cm ³)	K	T (°C)	t (s)	S _{media} (cm ² /g)
1	3,05	2,669	19	121	4,060
2	3,05	2,669	19	121	
3	3,05	2,669	19	120	
4	3,05	2,669	19	120	

Tabla 30. Superficie específica del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R

De nuevo en el caso del CEM II/A-M (V-L) 42,5 R el estudio de la distribución granulométrica, se determinó mediante un analizador de tamaños de partícula por difracción láser de la casa Beckman Coulter, modelo LS 13320. (Figura 65).

El tamaño partícula que presenta este cemento varía de 0,4-60 μ m, siendo una distribución bimodal en el sentido de los tamaños 19 μ m y 34 μ m, este último el más habitual.

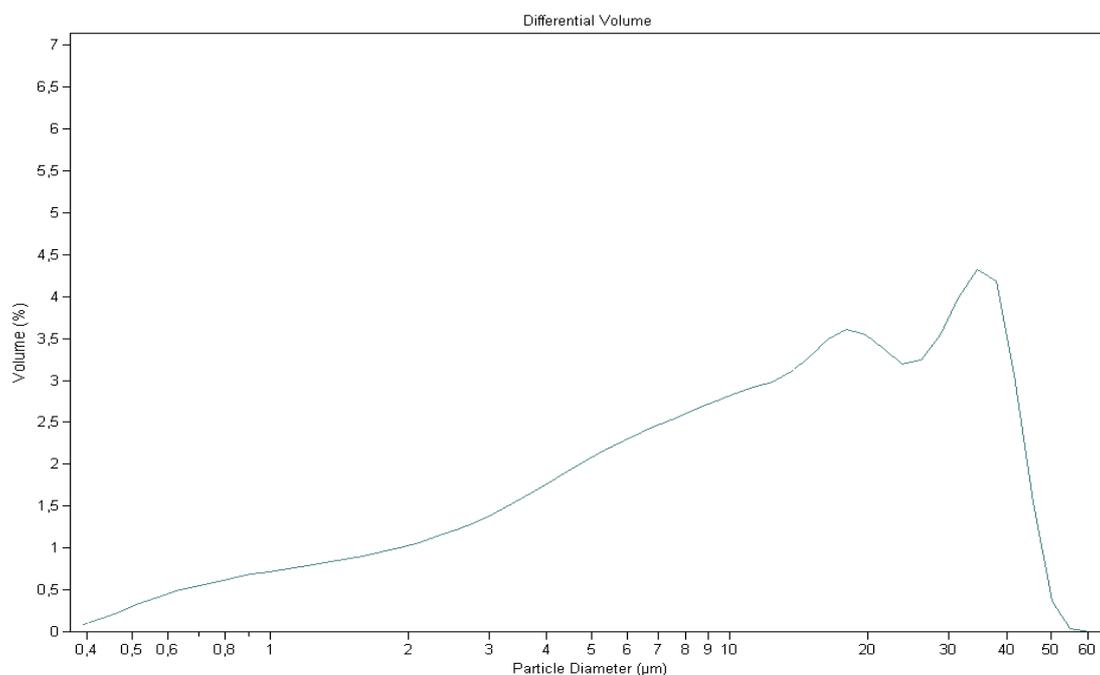


Figura 65. Curva de distribución granulométrica correspondiente al CEM II/A-M (V-L) 42,5 R

3.5. CONCLUSIONES RELATIVAS A LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Del presente capítulo, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

- ✓ Las escorias blancas EB1 y EB2 presentan morfologías completamente diferentes debido al modo de saturación durante el proceso de afino. Esto conduce a contenidos de sílice y alúmina (y en consecuencia en sílice reactiva) muy distintos. La Tabla 31 resume de forma esquemática los parámetros mencionados.

	MORFOLOGIA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂ reactiva
EB1		2,87	21,91	4,51
EB2		22,37	4,31	23,09

Tabla 31. Morfología, contenido en alúmina, sílice y sílice reactiva de las escorias blancas EB1 y EB2

- ✓ La mineralogía de ambas escorias está compuesta por una mezcla en la que predominan compuestos de calcio, aluminio y magnesio, tales como aluminatos tricálcicos, calcio-olivino, calcita, hidrotalcita, mayenita o la periclasa.
- ✓ Las propiedades físicas y químicas de la arena caliza, también cumplen los requisitos establecidos en las normativas asociadas siendo la composición química y mineralógica de la arena caliza, muestra una composición mayoritaria en calcita (95%).
- ✓ Tanto el cemento tipo I como el cemento tipo II, presentan una caracterización típica de estos materiales.

VALORIZACIÓN Y PROCESO DE ESTABILIZACIÓN DE ESCORIAS BLANCAS

4

- 4.1. Valorización de LFS
- 4.2. Proceso de maduración de LFS valorizada
- 4.3. Maduración acelerada en laboratorio de LFS
- 4.4. Hidratación controlada de LFS
- 4.5. Conclusiones relativas a la valorización y estabilización de LFS

4.1. VALORIZACIÓN DE LFS

En general, el proceso de tratamiento al que se somete a las escorias blancas, procedentes del proceso de desulfuración y afino, es la maduración en planta de acuerdo a las siguientes etapas:

- ✓ Vertido en fase de escorias.
- ✓ Enfriamiento mediante aspersion de agua.
- ✓ Separación magnética mediante electroimanes de los restos de acero presentes en la escoria.
- ✓ Trituración del material resultante.
- ✓ Acopio en las instalaciones, sometiendo al material a la intemperie con humectación y volteo periódicos para procurar garantizar valores de expansividad mínimos.

4.2. PROCESO DE MADURACIÓN DE LFS VALORIZADA

Uno de los grandes retos a los que tradicionalmente se han enfrentado los investigadores en el material que aplica, es el hecho de la inestabilidad volumétrica como resultado del regado y la consiguiente exposición al ambiente (aire, agua y CO₂) [Goldring y Juckes, 1997] [Juckes, 2003] [Monkman et al., 2009] [Wang et al., 2010].

La importancia que se deriva de este tipo de comportamiento en materiales que se tratarán de incorporar en morteros de albañilería, genera la necesidad de que, también en la presente Tesis Doctoral, se aborde la expansión de las escorias LFS de partida. Para conocer con exactitud el alcance de esta inestabilidad volumétrica, resulta ineludible analizar las posibles causas, a través del consiguiente ensayo de caracterización.

La determinación de la expansión de las escorias blancas, se llevó a cabo según la norma UNE EN 1744-1:2009. Este ensayo determina la susceptibilidad a la expansión de las escorias de acero molidas, producida por la hidratación de la cal libre y/o del óxido de magnesio. El ensayo se acelera por acción de la elevada temperatura (vapor de agua) y está diseñado para originar valores medibles de expansión.

El equipo empleado para la exposición al vapor de la escoria es modelo SBG 4500 N/C, de la marca BAG, como el que se indica en la Figura 66. La muestra de material se tomó de acuerdo con los procedimientos especificados en la Norma EN 932-1.



Figura 66. Equipo para la determinación de la expansión de escorias SBG 4500 N/C

La duración total del ensayo depende de la composición de la escoria [UNE EN 1744-1], pudiendo variar desde 24 horas a 168 horas. En la presente Tesis Doctoral el tiempo empleado se prolongó aún más en el ánimo de alcanzar una estabilidad dimensional, y así poder establecer el tiempo necesario de su estabilización.

La Figura 67 ilustra la expansión ocasionada en la escoria EB1, cuyo ensayo se evaluó durante el periodo comprendido entre 0 y 80 días.

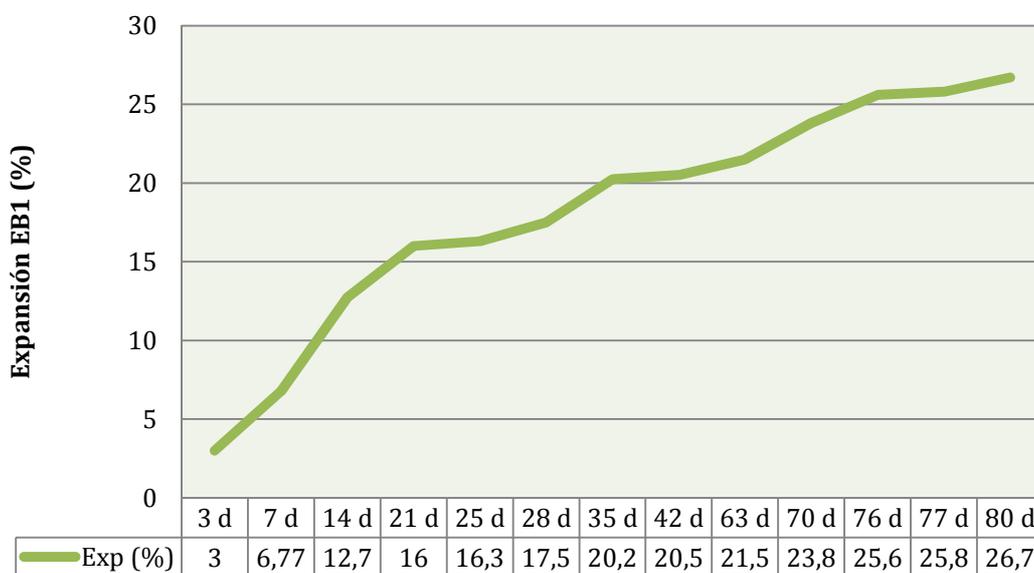


Figura 67. Ensayo de expansión de la escoria blanca EB1

Los datos de expansión para la muestra de escoria blanca EB1 presentan valores de expansión hasta el 17% en las primeras cuatro semanas. La pendiente de la curva hasta 21 días resulta más acusada (aumento en más del doble la velocidad de reacción) que la pendiente de la curva comprendida entre 21 y 80 días (ralentización del proceso de expansión). Ese primer periodo (17%) podría deberse a la rápida hidratación de la cal libre residual, mientras que el segundo periodo (curva entre 21 y 80 días) puede relacionarse con la lenta hidratación de la periclasa. La presencia de ésta puede inducir expansiones diferidas durante periodos de años [Manso et al., 2013].

En muchas ocasiones, la cal libre se encuentra embebida en matrices que no son hidratables, como el calcio olivino, lo que supone que el acceso de la humedad a la cal libre es más lento aún [Ortega et al., 2014]. Posteriormente, la expansión progresa aminorando su velocidad hasta llegar, tras 80 días, a una expansión cercana al 27%, sin haberse logrado una estabilización completa. Responsables de

este último periodo son la hidratación de ciertos aluminatos y óxidos de calcio, y las lentas reacciones de hidracarbonatación de la periclasa.

En el propósito de profundizar en los cambios mineralógicos, que puedan conectar las causas por las que no se produce la estabilización de EB1, se realizó un seguimiento de las fases mineralógicas formadas en la escoria blanca en los siguientes estadios:

- Transcurridos 3 días desde el fin del ensayo (72h), sobre una alícuota procedente del interior del cilindro de expansión (EB1-P3)
- Transcurridos tres meses desde la finalización del ensayo de hinchamiento (EB1-3m), sobre una alícuota correspondiente a la masa contenida en el cilindro de expansión.

Ambas muestras se compararon con la mineralogía de la misma escoria antes del hinchamiento (EB1). Las principales fases minerales y los difractogramas correspondientes se presentan en las Figuras 68 y 69 y en la Tabla 32.

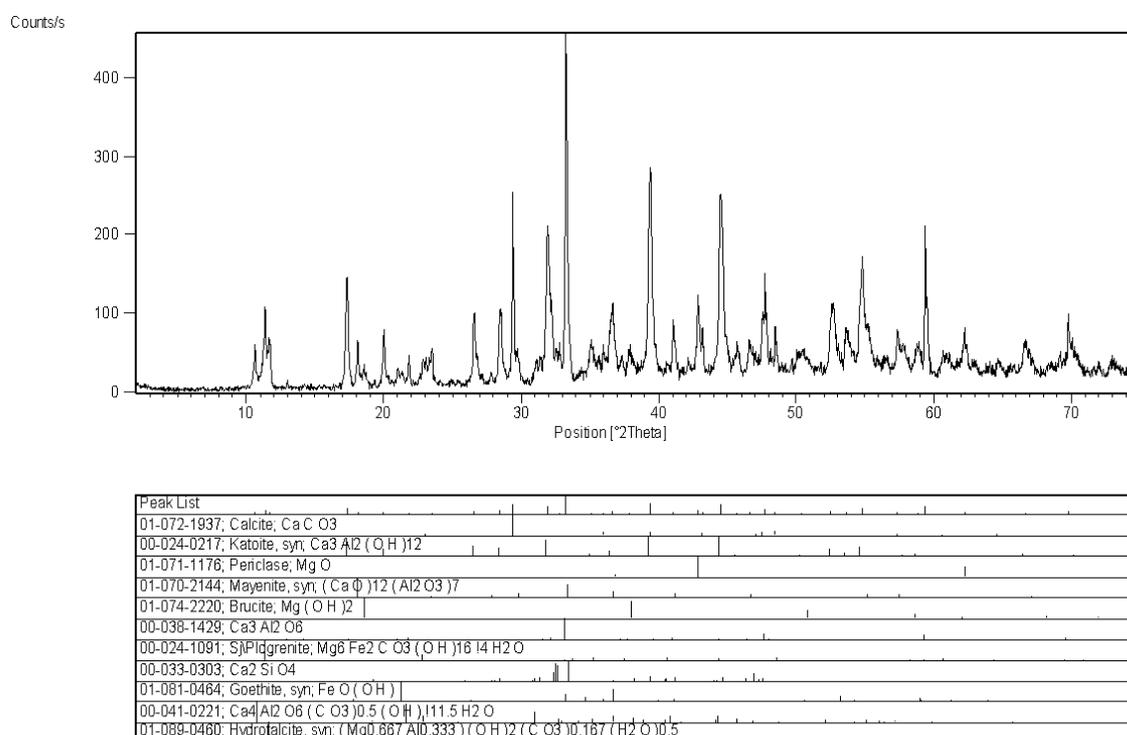


Figura 68. Difractograma correspondiente a EB1-P3

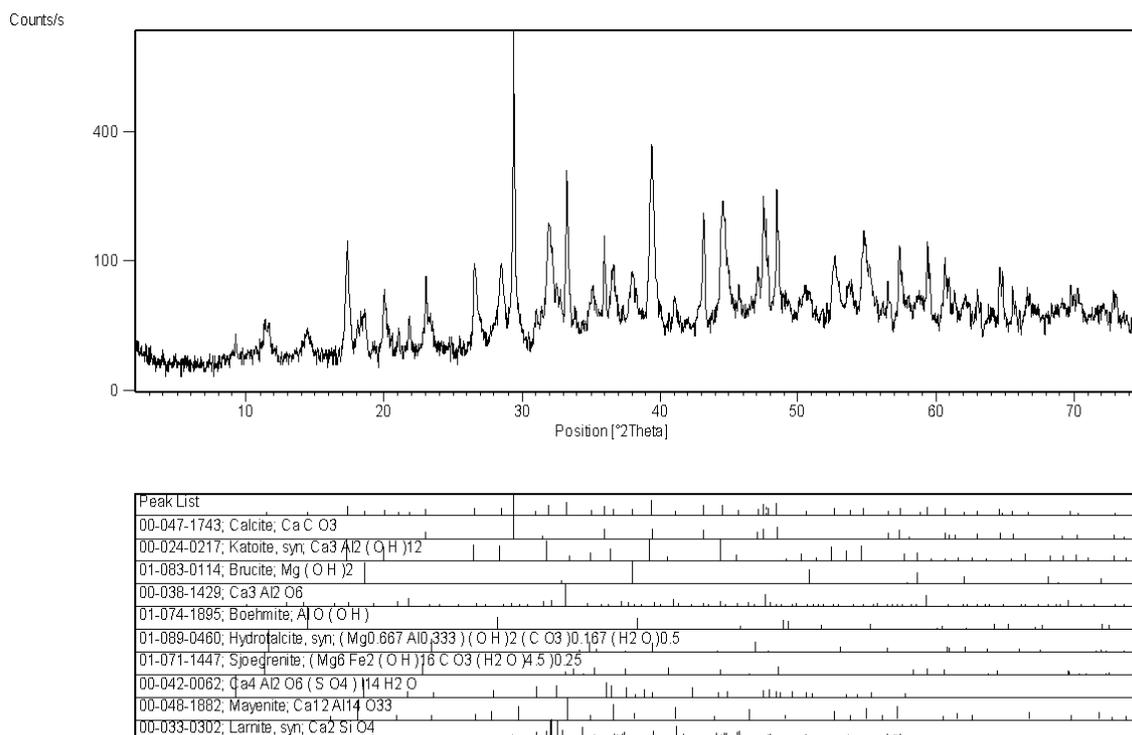


Figura 69. Difractograma correspondiente a EB1-3m

FASE MINERAL	EB1	EB1-P3	EB1-3m
Aluminato tricálcico (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	••••	•••••	••••
Calcio-olivino (Ca ₂ SiO ₄)	••	••	••
Boehmita (AlO(OH))			••
Brucita (Mg(OH) ₂)	•	•	••
Calcita (CaCO ₃)	••	•••••	••••••
Hidrotalcita (Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ *4(H ₂ O))	•	•••	•••
Katoita (Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂)	•••	•••	•••
Mayenita (Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃)	•	••	•
Periclasa (MgO)	••	••	
Sjögrenita (Mg ₆ Fe(CO ₃)(OH) ₁₆ *4(H ₂ O))	••	•••	•••
Sulfato hidratado de aluminio y calcio Ca ₄ Al ₂ O ₆ (SO ₄)*14H ₂ O			•
Vaterita (CaCO ₃)	•		

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del mineral)

Tabla 32. Evolución de la mineralogía de la escoria blanca EB1, durante el ensayo de expansión

La muestra EB1 está inicialmente compuesta por aluminato tricálcico y calcita acompañados de calcio olivino y katoita. Además, como fases minoritarias se encuentran la hidrotalcita, mayenita, brucita, periclasa, vaterita, y sjögrenita, entre otros.

La muestra EB1-P3 evidencia un aumento de aluminatos tricálcicos, y disminución de la vaterita respecto de la mineralogía inicial. Por otro lado, aumenta la cantidad de calcita, hidrotalcita, y sjögrenita.

El incremento de calcita puede obedecer a la carbonatación de la cal libre, de la misma forma que en la mineralogía que presenta EB1 tras tres meses del ensayo de expansión. La aparición de sjögrenita denota una hidratación parcial del hierro y magnesio presentes en la escoria blanca. Paralelamente, la hidratación parcial del aluminio y del magnesio explicaría el aumento de la cantidad de boehmita.

Por otro lado, pasados tres meses del ensayo de expansión (EB1-3m) desaparece la periclasa, que aparentemente se traduce en la aparición de brucita. Hay una formación de compuestos hidratados y/o carbonatados a costa de fases con aluminio, magnesio y/o calcio [Manso et al., 2005] [Nicolae et al., 2007] [Tossavainen et al., 2007] [Ortega et al., 2014]; compuestos expansivos, que podrían dar respuesta a la inestabilidad volumétrica de EB1. A este tipo de compuestos ya se hace referencia en el trabajo de la Doctora Ortega [Ortega et al., 2014], donde se alude a la gran diversidad de compuestos surgidos a partir de las reacciones químicas entre los óxidos de calcio y magnesio con las sustancias del medio ambiente.

Ejemplo de esos compuestos son la hidrotalcita y sjögrenita que forman parte del grupo mineral de las hidrotalcitas, cuya estructura, a semejanza de la propia de la brucita, consiste en láminas de hidróxidos positivamente cargadas que se encuentran apiladas, con aniones intercapa y cantidades variables de moléculas de agua. Esta estructura les dota de capacidad absorbente y de intercambio aniónico [Martínez et al., 2012].

Muchas de las reacciones mencionadas, están asociadas a importantes incrementos de volumen. Aunque en teoría, – tal y como se ha mencionado en otros capítulos de la presente Tesis Doctoral- la hidratación del CaO y MgO producen un aumento de volumen pero no así su posterior carbonatación; cuando la reacción es más compleja puede dar lugar a la aparición de hidrotalcita o hidroaluminatos, produciéndose incrementos de volumen adicionales [Ortega et al., 2014].

En este sentido, la predicción de la expansión total de las escorias blancas de forma precisa y a largo plazo en relación con el MgO, se torna casi imposible debido a la incertidumbre de las posibles reacciones que rodean a este compuesto. Estas reacciones son complejas y producen incrementos de volumen con un factor entre 2 y 10 [Ortega et al., 2014].

En cuanto a los aluminatos de calcio (celita y mayenita por ejemplo), su expansividad en las reacciones de hidratación no es elevada [Iguchi et al., 2001], pudiendo incluso producirse disminuciones de volumen durante las posteriores reacciones químicas de conversión entre los hidratos, tal y como se ha estudiado clásicamente en la conversión de envejecimiento de los cementos aluminosos [Setién et al., 2009]. Sin embargo, posteriores reacciones con otros componentes de las escorias blancas LFS, podrían producir expansiones adicionales duplicando e incluso triplicando el volumen inicial, dando lugar a compuestos como la hidrotalcita, pseudo-hidrotalcita o la hidrocalumita, todos ellos compuestos hidratados y/o carbonatados a costa de fases con aluminio, magnesio y/o calcio como los que hablábamos en párrafos anteriores [Ortega et al., 2014].

En este contexto, la hidrotalcita y sjögrenita presentes en la escoria blanca podrían contribuir a la expansión observada, con arreglo a la absorción del agua empleada en el ensayo [Rodríguez Largo, 2008]. Los resultados de DRX de la muestra EB1 y EB1-P3, indican la presencia de hidrotalcita, adquiriendo la muestra EB1-P3 un grado elevado de cristalización y más abundante (Figura 70).

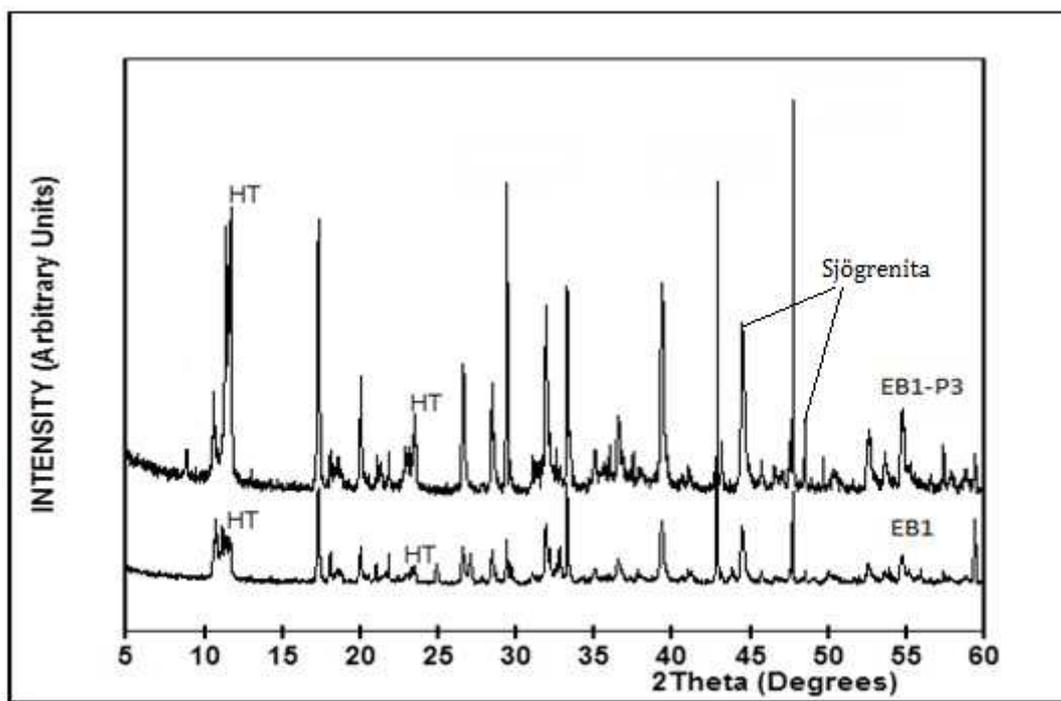


Figura 70. Difractograma correspondiente a EB1 y EB1-P3

Por otro lado, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), se observan estos materiales EB1 y EB1-P3 (Figuras 71 y 72) con fórmula estructural $[Mg_{0,74}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot 0,5H_2O$ y $[Mg_{0,52}Al_{0,40} \cdot (OH)_2](CO_3)_{0,25} \cdot 0,5H_2O$, (algo

más rica en aluminio), respectivamente, que se ajustan bastante bien a la fórmula estructural de la hidrotalcita $[Mg_{0,75}Al_{0,5}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot 0,5H_2O$.

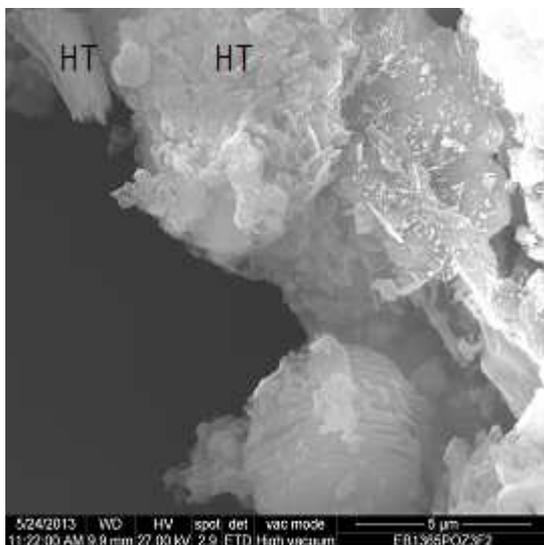


Figura 71. SEM correspondiente a EB1

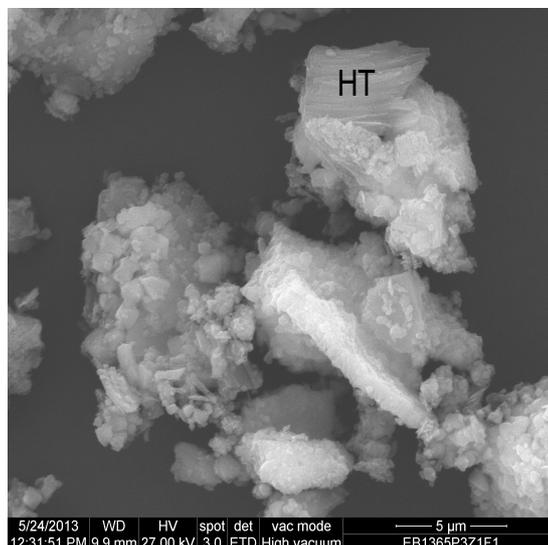


Figura 72. SEM correspondiente a EB1-P3

El caso de EB2 es claramente diferente, tal y como se presenta en la Figura 73, y más propio de lo que nos encontraremos en un proceso habitual de producción de la acería; escoria blanca acopiada durante horas o días. En esta ocasión tras 14 días de ensayo, la escoria consigue una estabilización volumétrica. Inicialmente y tras la primera semana, revela valores en torno al 6%. Posteriormente la expansión reduce su velocidad a la mitad, de forma que se estabiliza con una expansión cercana al 8%, apreciándose tres etapas al igual que constata el Doctor Montenegro [Montenegro et al., 2012]. Asimismo, esta estabilización está en consonancia con otros trabajos en los que se estudia esta misma tipología de escorias [Manso et al., 2005] [Manso et al., 2013].

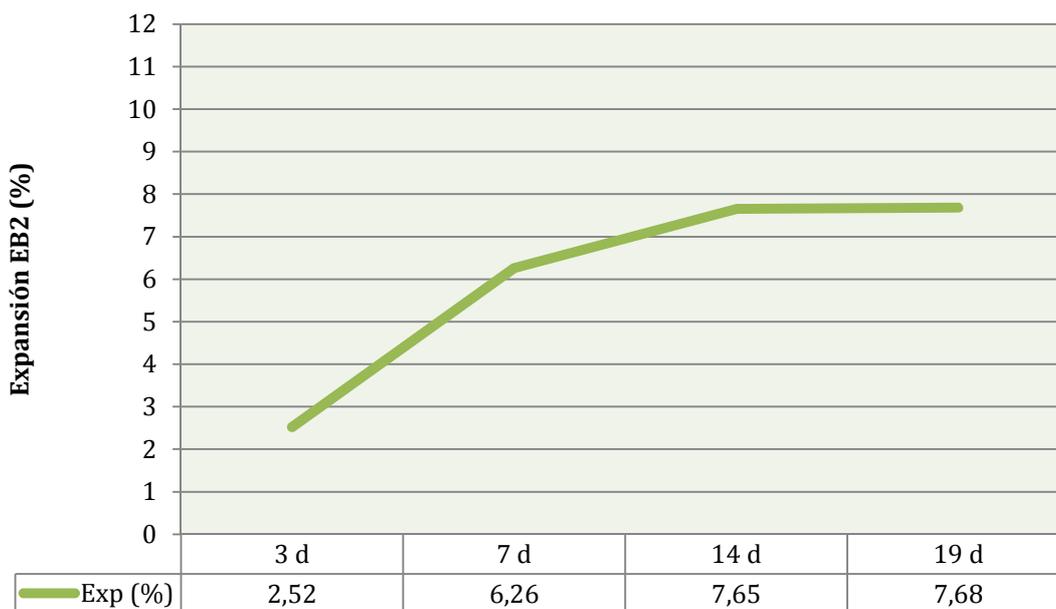


Figura 73. Ensayo de expansión de la escoria blanca EB2

La reducida presencia de aluminio inicial en este tipo de escorias saturadas en sílice, hace que la formación de compuestos hidratados y/o carbonatados de la familia de las hidrotalcitas - consideradas expansivas y que podrían asociarse a la inestabilidad volumétrica de las escorias blancas - sea poco frecuente y probable. Como consecuencia, y visto en positivo, cabe señalar como la estabilidad de las escorias saturadas en sílice, se puede establecer en un periodo aproximado de 15 días [Manso et al., 2005] [Manso et al., 2013] desde el momento de acopio, a diferencia de las escorias blancas saturadas en alúmina.

4.3. MADURACIÓN ACELERADA EN LABORATORIO DE LA ESCORIA BLANCA

No siendo habitual, puede haber plantas, como en el caso de la LFS EB1, cuyos acopios lleven bastante tiempo inmovilizados. Estos casos, pueden coincidir con las numerosas acerías que en diversos países y regiones aún no se plantean la utilización de la escoria blanca. Esta cuestión es la que mueve a esta doctoranda a plantearse la maduración de EB1. El objetivo es, formar de manera previa, la mayor cantidad de compuestos hidratados que puedan generar la expansión de la escoria, como pueden ser los derivados de la cal libre y la magnesia libre, o los compuestos de la familia de las hidrotalcitas. De esta forma, a la hora de incorporar

estas escorias en la aplicación final (morteros de albañilería, en la presente Tesis Doctoral), la influencia de la inestabilidad volumétrica se vería notablemente reducida. Los dos métodos empleados se describen a continuación.

- **Método 1: Vertido de 10 Kg. de escoria blanca (EB1) en 25 l de agua.**

El objetivo de este método consistió, principalmente, en simular en laboratorio un posible proceso industrial, en el cual las escorias se introduzcan en piscinas cubiertas con agua para su maduración previa a un uso futuro.

Para ello, la escoria de tamaño inferior a 1mm desaglomerada, se mantuvo en el interior de un recipiente con 25 l de agua (cantidad suficiente para la reproducción del escenario) sin agitación dejándolo decantar durante 24 horas (Figuras 74-79). Tras este periodo de tiempo, se eliminó la mayor cantidad posible de agua sobrenadante, recogiendo la escoria decantada en una bandeja, para posteriormente secarla en una estufa a 60°C durante 48 horas hasta pesada constante.



Figura 74. Vertido de la escoria blanca sobre 25 l de agua



Figura 75. Escoria blanca preparada para decantación



Figura 76. Retirada de agua sobrenadante



Figura 77. Escoria remanente preparada para su introducción en estufa



Figura 78. Escoria blanca tras el proceso de secado a 60°C



Figura 79. Detalle de escoria tras el proceso de secado

La Figura 80 representa los resultados promedio de expansiones a 7 días correspondientes a dos muestras EB1 sometidas al “METODO 1” de maduración acelerada en laboratorio durante 7 días.

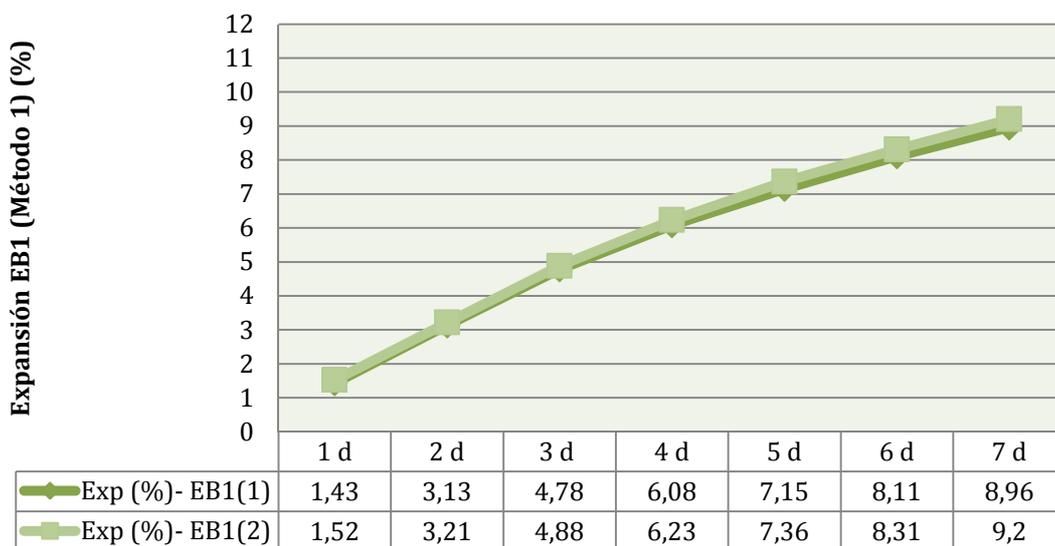


Figura 80. Ensayo de expansión de la escoria blanca EB1 sometida al “Método 1” de maduración acelerada en el laboratorio

- **Método 2: Pulverizar agua sobre 10 Kg. de escoria blanca (EB1) volteándola hasta su completa humectación.**

En este caso lo que se persiguió fue reproducir un proceso industrial en el que las escorias blancas se trasladen mediante una cinta transportadora a lo largo de una cadena de producción, mientras se maduran con aspersores de pulverización (Figuras 81-85).



Figura 81. Pulverización de la escoria blanca



Figura 82. Escoria blanca tras pulverizar la mitad de la cantidad establecida



Figura 83. Escoria blanca tras pulverizar toda la cantidad establecida



Figura 84. Escoria blanca tras 24 horas de reposo. Generación de una capa superficial



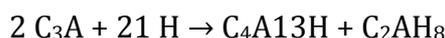
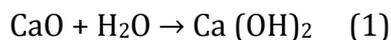
Figura 85. Estado de la escoria blanca tras el secado y volteo en estufa a 60°C

La cantidad para realizar la pulverización se obtuvo de forma estequiométrica, teniendo en cuenta las reacciones de hidratación típicamente conocidas, y que se pudieran prever en las escorias blancas, y considerando que éstas ocurren con un rendimiento del 100%.

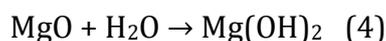
Se añadieron 3,3 l de agua pulverizada mientras los 10kg de muestra se voltearon periódicamente de modo manual. Tras 24 horas de reposo se secaron en la estufa a 60°C durante 48 horas hasta pesada constante, para someterlas posteriormente al ensayo de expansión.

Tanto las reacciones consideradas, como el proceso para la obtención de la medida del agua empleada, se detallan a continuación.

Las reacciones de hidratación son las siguientes:



o lo que es lo mismo :



Puesto que la caracterización química de esta muestra indica que el contenido en CaO libre de la escoria es de 1,25%, en 10kg de escoria se tiene:

$$10000 \text{ g} \times 1,25\% = 125 \text{ g CaO}$$

Conociendo su peso molecular (56,08 g), 2,22 moles de CaO en (1) reaccionan con 2,22 moles de Ca(OH)₂ y de H₂O por la estequiometría 1:1. De esta reacción (1) se obtiene la primera cantidad de agua:

$$2,22 \text{ moles} \times \text{P.M. H}_2\text{O} (18\text{g}) = 40,12 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Por otro lado, los 2,22 moles de Ca(OH)₂ reaccionarán con “x” moles de CaOAl₂O₃ de la reacción (2). La caracterización química también ofrece información del contenido de alúmina en la escoria: 28,82%. Luego la cantidad de alúmina en la muestra de 10 kg será:

$$10000 \times 28,82\% = 2882 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

Además, conociendo el peso molecular del CaOAl_2O_3 (238,2 g) y el de la alúmina (101,96 g) se puede obtener la cantidad de moles de CaOAl_2O_3 que reaccionan en (2), que son 21,48 moles. Por lo tanto, en la reacción (2) la cantidad de agua necesaria será:

$$(12 \times 2,22) \text{ moles de H}_2\text{O} \times \text{P.M. H}_2\text{O} (18\text{g}) = 479,52 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Es evidente, que de los 21,48 moles de CaOAl_2O_3 , únicamente, 6,66 reaccionarán con 6,66 moles de Ca(OH)_2 . Por lo tanto, los 14,82 moles restantes de CaOAl_2O_3 tomarán parte en la reacción (3), que reaccionarán con el H_2O de la siguiente forma:

$$21/2 \times 14,82 \text{ moles de H}_2\text{O} \times \text{P.M. H}_2\text{O} (18\text{g}) = 2800,98 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Por último, la cantidad necesaria de agua en la reacción (4) se obtiene conociendo, nuevamente gracias a la caracterización química, el contenido en MgO libre. Esta cantidad es de 0,66% por lo que en la muestra de 10kg será:

$$10000 \text{ g} \times 0,66\% = 66 \text{ g MgO}$$

$$66 \text{ g MgO} / \text{P.M. MgO} (40,3\text{g}) = 1,63 \text{ moles de MgO}$$

Que por estequiometría reaccionan 1:1 con el agua, proporcionando la cantidad de agua necesaria en (4):

$$1,63 \text{ moles de H}_2\text{O} \times \text{P.M. H}_2\text{O} (18\text{g}) = 29,34 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Sumando todas las cantidades de agua necesarias en las reacciones (1),(2),(3) y (4) la cantidad total será:

$$40,12 \text{ g} + 479,52 \text{ g} + 2800,98 \text{ g} + 29,34 \text{ g} = 3349,96 \text{ g de H}_2\text{O} \approx \underline{3,3 \text{ l de H}_2\text{O}}$$

La Figura 86 representa los resultados promedio de expansión correspondientes a dos muestras de la escoria blanca EB1 medidas de forma simultánea, y tras haberlas sometido al “MÉTODO 2” de maduración acelerada en el laboratorio durante 7 días.

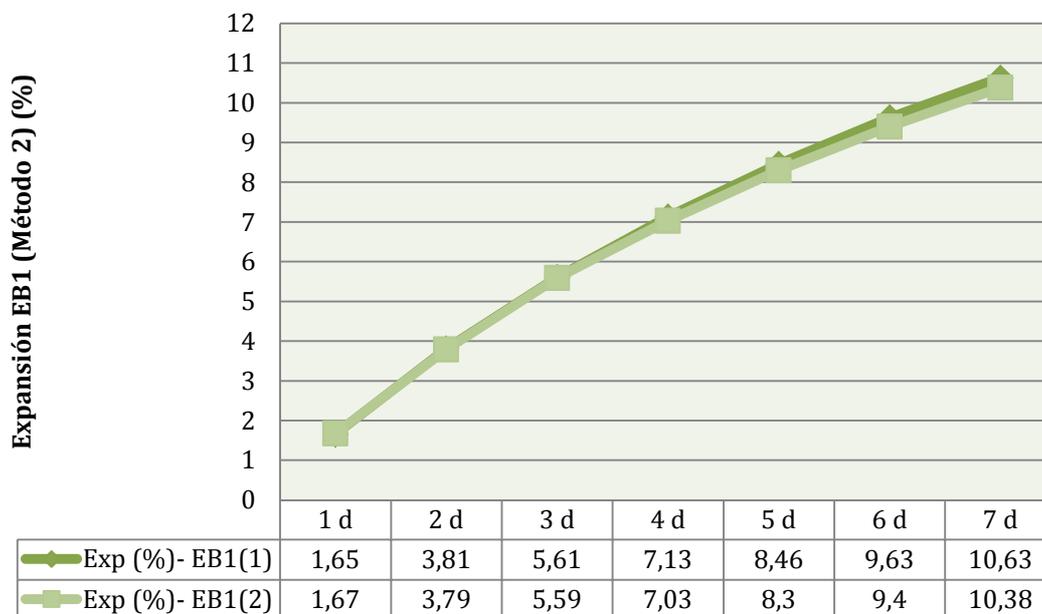


Figura 86. Ensayo de expansión de la escoria blanca EB1 sometida al “Método 2” de maduración acelerada en el laboratorio

Tras llevar a cabo los métodos de maduración 1 y 2 los resultados del ensayo de expansión arrojan valores excesivos, y continuamente crecientes, para ambos escenarios tras 160 horas (7 días). Tanto el procedimiento de maduración por inmersión estática de escoria blanca en agua, o el de pulverización resultan ineficaces para garantizar la estabilidad volumétrica de este material (EB1).

En la Tabla 33 se resume el % de expansión de EB1 y la edad a la que se detiene el ensayo:

	EB1	MÉTODO 1		MÉTODO 2	
		Muestra 1 (EB1-0)	Muestra 2 (EB1-0)	Muestra 1 (EB1-0)	Muestra 2 (EB1-0)
Tiempo (días)	7	7	7	7	7
% Expansión	6,77	8,96	9,2	10,6	10,4

Tabla 33. Resumen de los resultados de expansión

Los valores de expansión de la escoria blanca EB1 obtenidos después de la maduración acelerada en el laboratorio tras 7 días son superiores (34% mediante el método 1 y 55% mediante el método 2), con respecto al obtenido por maduración en planta, durante el mismo periodo de tiempo.

Asimismo, el método 1 presenta una expansión inferior (21%) a la que presenta el método 2. Este hecho se debe a que, a pesar de que el método 1 se sometió a una mayor cantidad de agua, ésta se mantuvo estática junto con la escoria, no empapándola completamente. Por el contrario, en el escenario 2 de maduración, la escoria se volteó y todo el material se puso en contacto con el agua.

Estos hechos concuerdan con las hipótesis establecidas por otros autores que promueven reconsiderar el hecho tradicional de someter a las escorias blancas a la presencia de agua [Adolfsson et al., 2011], puesto que no se induce su estabilización volumétrica, tal y como aquí se constata.

Los valores de expansión de la escoria blanca mediante los escenarios 1 y 2 se vieron incrementados desde un 6,77% inicial antes de la estabilización hasta un 9-10%. Trabajos precedentes, [Rodríguez, 2008; Ortega, 2011] apuntan que no existe una causa única que justifique la falta de estabilidad de las escorias, sino múltiples factores (ya descritos en el capítulo 2) que, bien de forma conjunta o por separado, dan lugar a este comportamiento inestable. En cualquier caso, no pueden justificarse los mecanismos asociados a la expansión, a partir de la creencia habitual de la hidratación y carbonatación de la cal libre y periclusa. Se ha comprobado que participan, además, otros compuestos hidratados y/o carbonatados con fases de aluminio y/o magnesio, generalmente procedentes de la familia de las hidrotalcitas.

Adicionalmente, no se descarta el hecho de que puedan aparecer otros compuestos hidratados y/o carbonatados, a costa del aluminio o cualquier otro elemento presente en la escoria [Adolfsson et al., 2011]. La diversidad de las posibles reacciones químicas que pueden ocurrir entre los compuestos de óxido de calcio y magnesio con las sustancias del medio ambiente, son múltiples. La Tabla 34 muestra algunas de las reacciones y compuestos que pueden obtenerse. Un listado exhaustivo sería inviable debido a las numerosas posibilidades de compuestos que pueden aparecer [Ortega et al., 2014].

REACCIÓN	COMPUESTO
CaO libre + H ₂ O + CO ₂ + Al ₂ O ₃ + SiO ₂	Portlandita Ca(OH) ₂
	Calcita, Vaterita CaCO ₃
	Hidrocalcita Ca _m CO ₃ ·xH ₂ O
	Hydrocalumita Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ ·CO ₃
	Katoita Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂
	Stralingita Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ 8H ₂ O
MgO libre + H ₂ O + CO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Brucita, Amakinita Mg(OH) ₂ , Mg,Fe (OH) ₂
	Magnesita, Calcio-magnesita MgCO ₃ , Mg,CaCO ₃
	Hidromagnesita MgCO ₃ (OH) _y zH ₂ O
	Hidrotalcita Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ ·CO ₃
	Pseudo-hidrotalcita Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₈ ·4,5H ₂ O
	Magnesioanthophilita Mg ₇ SiO ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Sjögrenita Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ 4H ₂ O CO ₃	

Tabla 34. Reacciones y compuestos posibles en el contacto de la LFS con el medio ambiente [Ortega et al., 2014].

La formación de algunos compuestos hidratados, hidroxilados, carbonatados o sulfurados, puede verse acelerada (o inhibida) por la presencia y la proporción de la fluorita (añadida a la escoria en el proceso de producción del acero para aumentar la fluidez), así como la de la oldhamita (procedente de la desulfuración del acero líquido) o de otras sustancias difícilmente identificadas en la escoria.

También, durante el proceso de reacción entre la escoria y la matriz en la que se encuentre embebida, morteros de albañilería, por ejemplo, pueden aparecer algunos de los compuestos presentados en la Tabla 34, que contribuyan a su inestabilidad. El equilibrio químico de las reacciones puede verse afectado por la presencia de la multitud de componentes de la LFS y de la matriz en la que se incluye, pudiendo no obtenerse siempre un resultado favorable [Ortega et al., 2014].

4.4. HIDRATACIÓN CONTROLADA DE LFS

El presente estudio, basado en un procedimiento interno, de exposición ambiental en cámara controlada, tratará de entender y ratificar los fenómenos expansivos e identificación de los principales compuestos que inducen la expansión, así como cubrir el vacío que deja el ensayo de expansión [UNE EN 1744-1], en cuanto a que en él, el contacto con el ambiente es nulo y por el interior de la muestra circula continuamente vapor de agua. En este caso, en cambio, la parte superficial de la muestra está en contacto directo con el CO₂ del ambiente y con el agua. Estas diferencias pueden provocar cambios mineralógicos entre ambos métodos: UNE EN 1744-1 y cámara húmeda.

Para ello se expusieron a temperatura ambiente, en una atmósfera con un 100% de humedad, ambas muestras de escoria blanca (EB1 y EB2). Posteriormente se analizaron los cambios mineralógicos inducidos por su interacción con el CO₂ atmosférico y con el agua.

El presente ensayo no se rige por ninguna norma y sigue, por lo tanto, un procedimiento interno “ad hoc” al fenómeno a estudiar. Para ello, se depositó una alícuota ($\approx 0,2\text{g}$) de muestra en un portamuestras de silicio y permaneció en una cámara húmeda (100% HR) a temperatura ambiente (21°C) (Figuras 87 y 88). El empleo de un portamuestras de silicio ofrece las siguientes ventajas, frente a los portamuestras tradicionales de DRX:

- ✓ Permite utilizar una cantidad muy pequeña de muestra y formar una delgada capa en una superficie amplia, de forma que la humedad y el CO₂ pueden acceder sencillamente a la totalidad del material.
- ✓ La muestra se coloca en el portamuestras sin alterar su morfología (no es necesario triturar aún más el material).
- ✓ Las dos ventajas anteriores posibilitan una aproximación más fiel a la realidad, donde las escorias son acopiadas a la intemperie, en grandes superficies y sin ser sometidas a ningún proceso de molienda.
- ✓ La ausencia de muestra en algún punto específico de la superficie del portamuestras, no origina alteraciones en el difractograma obtenido, merced a las propiedades singulares de este tipo de portamuestras (fabricados con una orientación cristalina específica).

Durante el estudio se analizaron muestras a 0h, 72h y 3 meses, al objeto de asociar las transformaciones mineralógicas a los fenómenos de expansión discutidos en el apartado 4.2.

Una vez transcurrido el tiempo de estudio, el material se secó sobre el portamuestras en un horno a 60°C durante 10 minutos, para su posterior análisis mediante DRX.

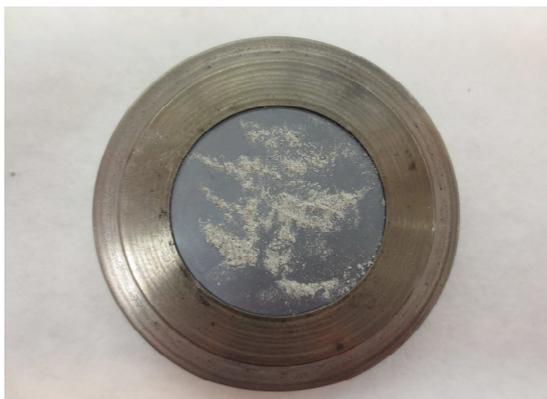


Figura 87. Alicuota de escoria en portamuestras de silicio



Figura 88. Portamuestras de silicio en cámara húmeda

Los resultados obtenidos para ambos tipos de escorias se describen a continuación.

- **Escoria blanca EB1**

El espectro de DRX (Figura 89), evidencia que previo al inicio del proceso de hidratación (0 horas) la muestra EB1 contiene sjögrenita, hidrotalcita, katoita, portlandita, mayenita, brucita, aluminato tricálcico y calcio olivino.

Por otro lado, la hidratación de EB1 en cámara húmeda, produce un aumento de la cantidad de calcita y de carboaluminato cálcico hidratado. Desaparece la portlandita y disminuye de manera general la presencia de mayenita, katoita, y aluminato tricálcico, resultados éstos, en general, en desacuerdo con lo evidenciado en los resultados del estudio previo de maduración (apartado 4.2), para el ensayo de expansión a 3 días. Asimismo, no se evidencia formación de portlandita y brucita con el tiempo de exposición en ambiente húmedo.

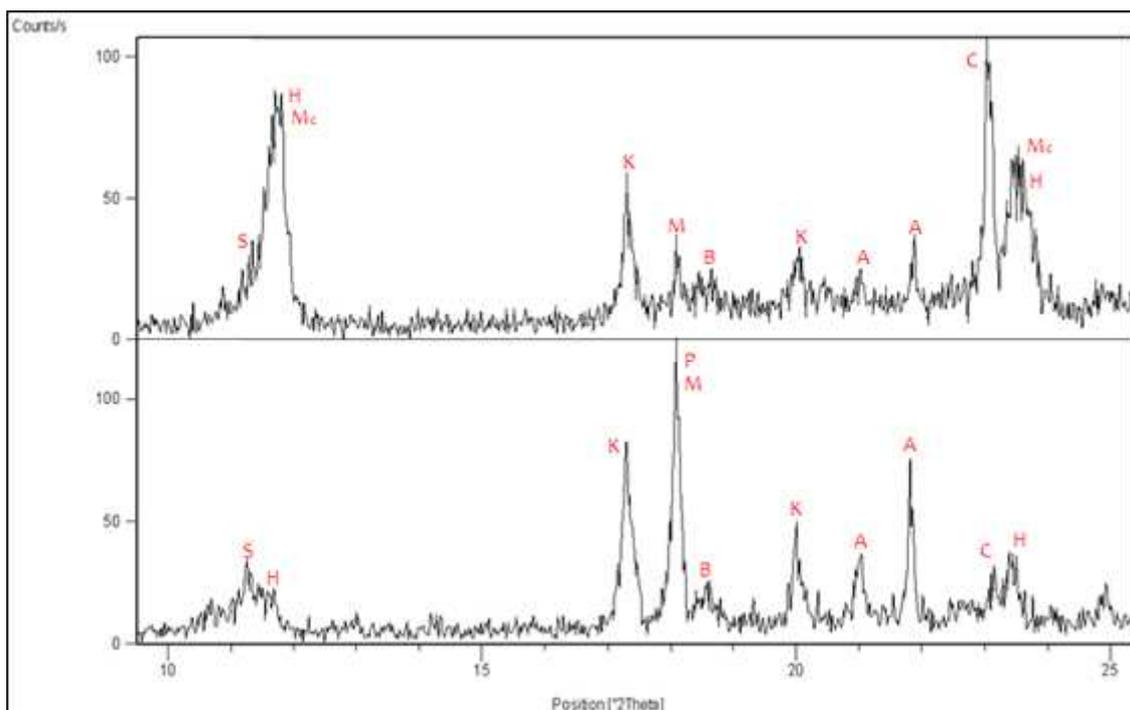


Figura 89. DRX correspondiente a EB1 a 0h (abajo) y 3 días de hidratación (arriba). H: Hidrotalcita, S: Sjögrenita, Mc: Monocarbolauminato, K: Katoita, M: Mayenita, P: Portlandita, B: Brucita, A: Aluminato tricálcico, C: Calcita

Como ya se ha comentado anteriormente, una vez transcurridos a 72 horas de hidratación, el DRX revela un aumento importante del contenido de la hidrotalcita y del aluminato tricálcico, pero lo hacen en la misma posición del espectro ($11,62^{\circ}2\theta$ y $23,42^{\circ}2\theta$); es decir, los picos de identificación están solapados, por lo que la constatación de uno o de otro compuesto, así como su cuantificación, deben de complementarse con las técnicas de microscopía electrónica (SEM).

La imagen que esta técnica ofrece (Figura 90), permite observar claramente cristales de calcita, acompañados de acículas asociadas a otros compuestos que no se han logrado determinar de una forma contundente, y un gel con un alto contenido en aluminio que será el que en edades avanzadas forme los hidróxidos correspondientes. No presenta, por lo tanto, la morfología laminar típica de las calcitas [Frías et al, 2008], ni existen cantidades abundantes de magnesio, un compuesto asociado a éstas.

La inspección microscópica de esta muestra alterada denota cristales de calcita equidimensionales. El compuesto de carácter acicular presupone tendencias a procesos expansivos cuando la hidratación tiene lugar en una atmósfera exterior.

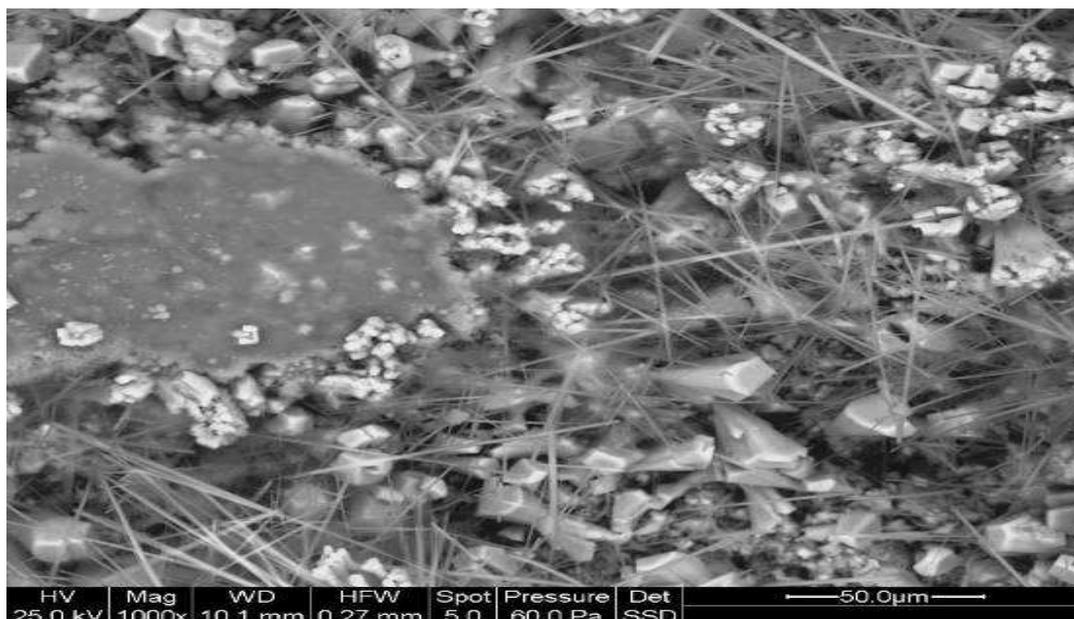


Figura 90. EB1 tras 72 horas de hidratación. Se aprecian cristales poligonales de calcita acompañados de cristales aciculares

Para el caso de un periodo de hidratación de 3 meses, se utilizaron 10 gramos de muestra y se procedió de igual manera que en los casos anteriores. En esta ocasión, al finalizar el ensayo, la muestra presentó una cantidad de agua tal que impedía su introducción en el equipo de DRX, por lo que se retiró una muestra superficial representativa y se secó en estufa a 60°C. Posteriormente se sometió al análisis de difracción de rayos X (Figura 91).

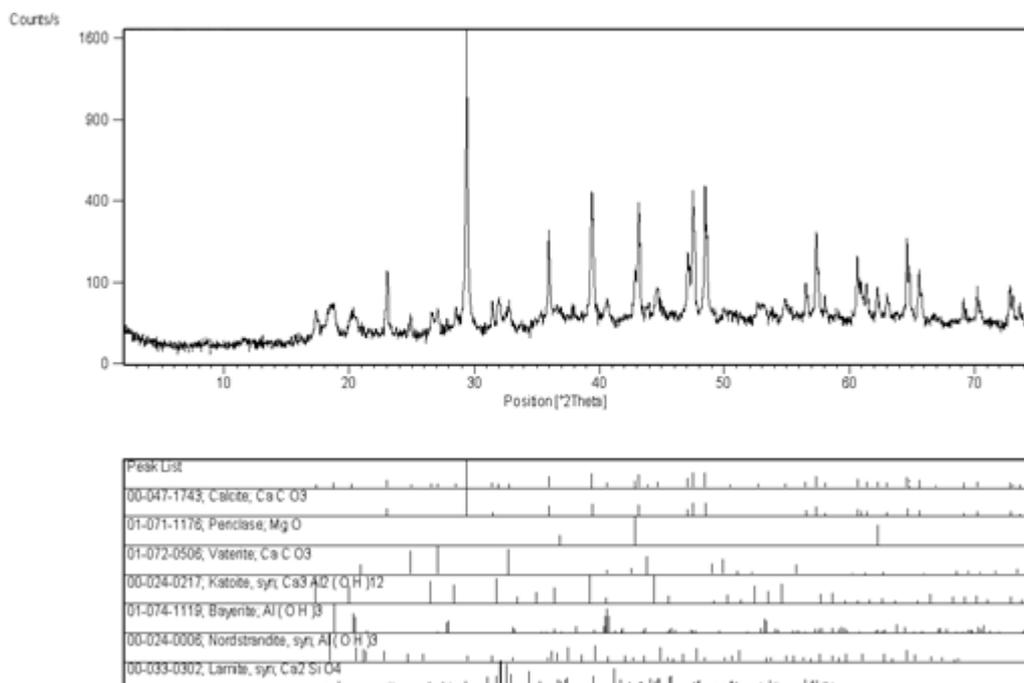


Figura 91. Difractograma correspondiente a EB1-3m

Capítulo 4

La Tabla 35 muestra los cambios mineralógicos de EB1 tras 0, y 3 meses de hidratación controlada.

Fase mineral	EB1	EB1-72h	EB1- 3m
Aluminato tricálcico $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	••••	••	
Bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$			••
Calcio olivino Ca_2SiO_4	••	••	•
Brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$	•	•	
Calcita CaCO_3	••	••••	••••••••
Hidrotalcita $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	•	••••	
Katoita $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	•••	•••	••
Mayenita $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	•	••	
Periclase MgO	••		••
Sjögrenita $\text{Mg}_6\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	••	••	
Vaterita CaCO_3	•		•

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del mineral)

Tabla 35. Mineralogía de escoria blanca EB1 tras 0h y 3 meses de hidratación en cámara húmeda

La muestra EB1 está compuesta, como ya se ha comentado en capítulos anteriores, principalmente por aluminato tricálcico y calcita acompañados de calcio olivino, katoita y mayenita. Además, como fases minoritarias se encuentran la brucita, periclase, sulfato hidratado de aluminio y calcio, vaterita hidrotalcita y sjögrenita.

Tras tres meses de hidratación en cámara húmeda, EB1 se encuentra predominantemente compuesta por calcita, que ha aumentado en cantidad, acompañada por hidróxido de aluminio (bayerita), katoita, belita, periclase y vaterita en bajas proporciones relativas.

La mineralogía de la muestra hidratada indica que los aluminatos de calcio, inicialmente presentes de manera predominante en la escoria, se han descompuesto dando lugar a fases disociadas de calcio y aluminio como la calcita/vaterita, hidróxidos de aluminio y otros compuestos.

La periclase se ha mantenido en la muestra hidratada, no habiéndose verificado fases cristalinas hidratadas de magnesio.

- **Escoria blanca EB2**

De igual manera que para EB1, el ensayo se reprodujo para el caso de EB2. La Tabla 36 muestra los cambios mineralógicos de la escoria blanca EB2 tras 3 días y tras 3 meses de hidratación controlada. Esta Tabla se complementa, además, con los difractogramas asociados (Figuras 92 y 93).

FASE MINERAL	EB2 0h	EB2 3 días (72h)	EB2 3 meses
Olivino Ca_2SiO_4	••••	•••	•••
Calcita CaCO_3		•••••	•••••
Fluorita CaF_2	•••	•••	•••
Jasmundita $\text{Ca}_{20,68}\text{Mg}_{1,32}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$	•••	••	••
Mayenita $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	•••		
Oldhamita CaS	••	•	
Periclase MgO	••	•	••
Tricarboaluminato cálcico hidratado $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_9 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$		••	

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del mineral)

Tabla 36. Mineralogía durante la hidratación controlada de la escoria blanca EB2

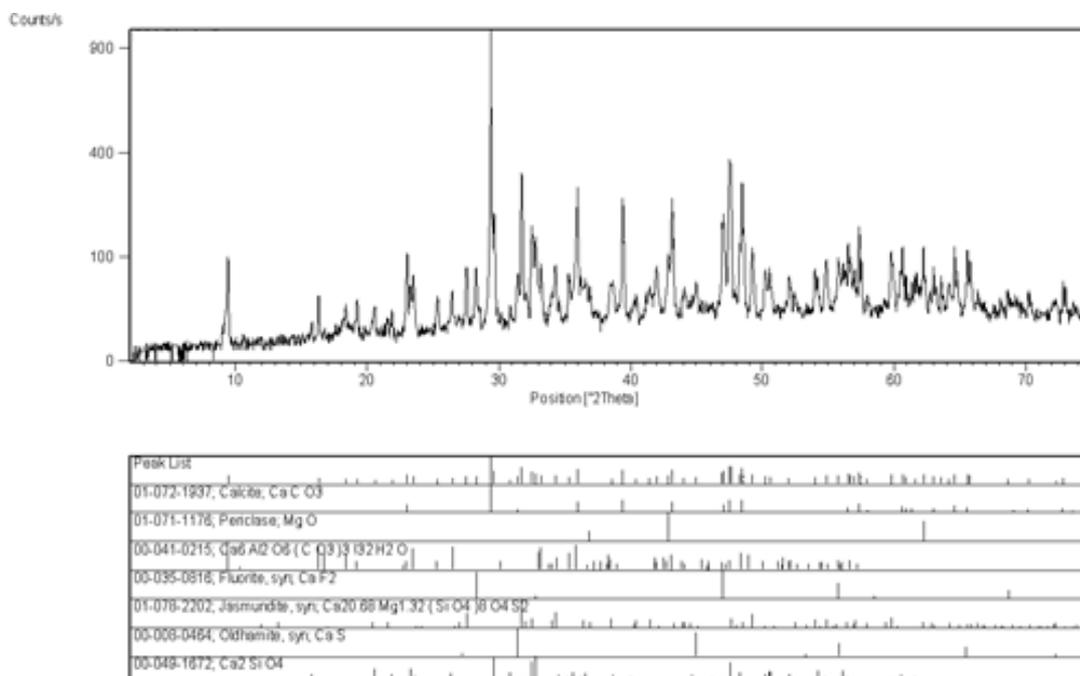


Figura 92. Difractograma correspondiente a EB2-72h

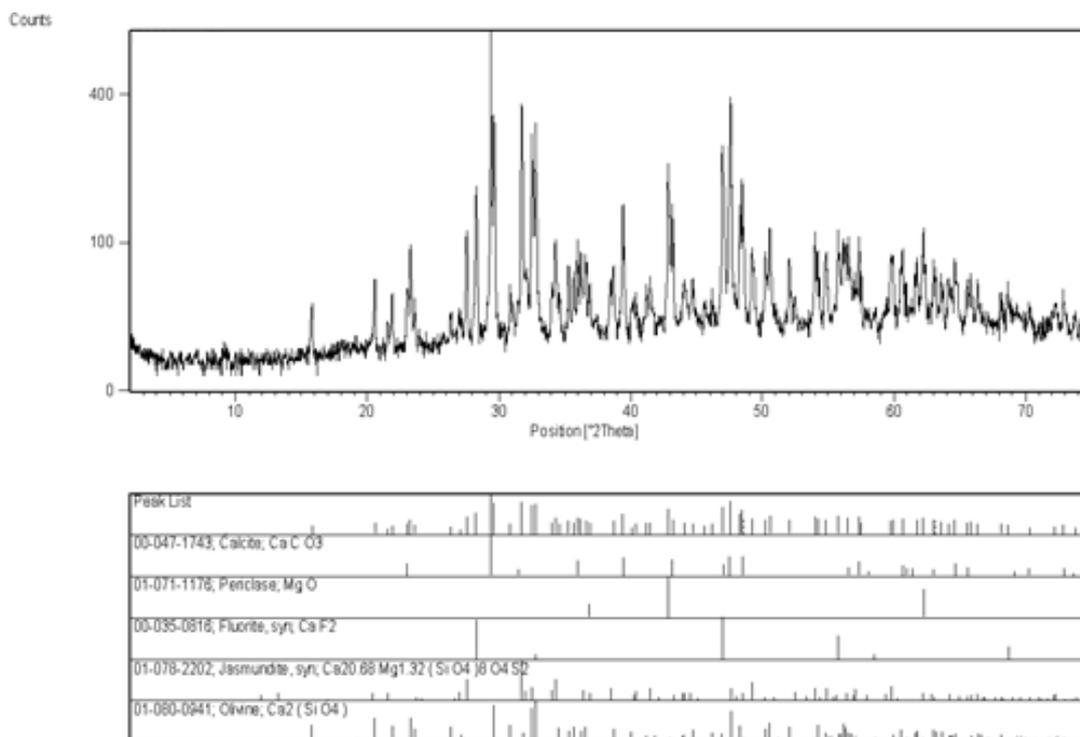


Figura 93. Difractograma correspondiente a EB2-3m

Una vez transcurridos tres días de hidratación controlada en cámara húmeda, EB2 presenta calcita y abundante tricarbalouminato cálcico hidratado, a costa de la desaparición de la mayenita. La hidratación de este último compuesto libera calcio y aluminio que, combinados con el agua y el dióxido de carbono atmosférico, dan lugar a las nuevas fases encontradas.

La inspección microscópica de esta muestra alterada constata cómo los cristales de calcita formados son equidimensionales, mientras que los del tricarbalouminato cálcico hidratado son prismas aciculares hexagonales (Figura 94). Esta morfología acicular posibilita que se induzcan procesos expansivos cuando la hidratación tiene lugar en atmósfera exterior.

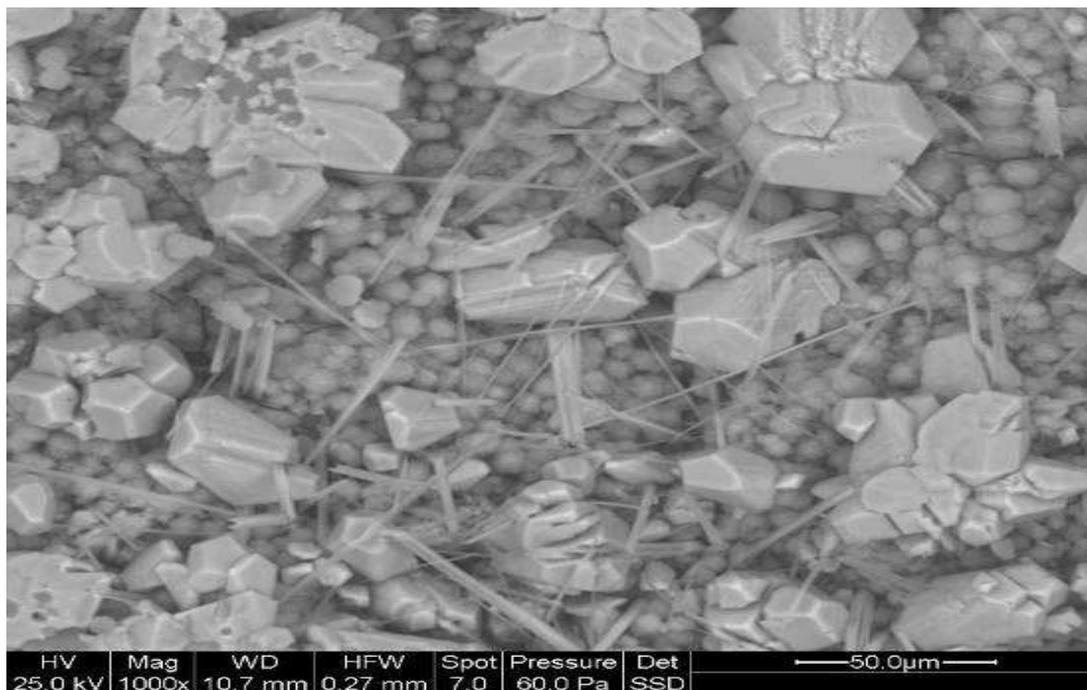


Figura 94. EB2 tras 72 horas de hidratación. Se aprecian cristales poligonales de calcita acompañados de cristales de tricarbalouminato hidratado

Tras 3 meses de hidratación, la muestra EB2 está compuesta principalmente por calcita, acompañada de fluorita. Además, como fase minoritaria se encuentran el olivino, la jasmundita y la periclasa. Por otro lado, no se detecta la formación de portlandita originada, por ejemplo, a partir de la belita o de la misma mayenita.

La hidratación parece haber afectado también a la mayenita. Igualmente, se ha verificado la desaparición de la oldhamita. Otras especies como la periclasa, fluorita y jasmundita se han preservado durante la hidratación.

4.5. CONCLUSIONES RELATIVAS A LA VALORIZACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE LFS

De la valorización y maduración de las escorias blancas estudiadas, se pueden extraer las siguientes conclusiones, agrupadas en 4 categorías:

- **Escoria blanca EB1:**

- ✓ La escoria blanca EB1 (acopiada durante meses) alcanza una expansión del 27% tras 80 días de ensayo UNE EN 1744-1:2009 sin lograr estabilización volumétrica.
- ✓ Tres meses después de la hidratación controlada de EB1, la especie predominante es la calcita.
- ✓ La inspección microscópica de EB1 denota cristales de calcita equidimensionales. El compuesto de carácter acicular no se ha logrado determinar de forma contundente, aunque presupone tendencias a procesos expansivos cuando la hidratación tiene lugar en una atmósfera exterior.

- **Escoria blanca EB2:**

- ✓ La escoria blanca EB2 (acopiada durante días) registra aproximadamente un 8% de expansión, logrando su estabilización, tras someterla a 15 días de ensayo.
- ✓ Una vez transcurridos 3 días de hidratación controlada para EB2, los compuestos prioritarios son la calcita y el tricarbalouminato cálcico hidratado. Éste último son prismas aciculares hexagonales que pueden inducir procesos de inestabilidad volumétrica cuando la hidratación tiene lugar en atmósfera exterior.
- ✓ La mineralogía de EB2, tres meses después de hidratación controlada, presenta una cantidad mayoritaria de calcita, afectando también a la mayenita (fase hidráulica).
- ✓ En EB2 los cristales formados de calcita son equidimensionales, mientras que los del carbalouminato cálcico hidratado son aciculares, lo que puede

producir procesos expansivos cuando la hidratación tiene lugar en atmósfera abierta.

- **Escoria blanca EB1 vs Escoria Blanca EB2:**

- ✓ Las escorias blancas EB1 saturadas en alúmina denotan mayor potencial de expansión que las escorias blancas EB2
- ✓ Las fases presentadas en la mineralogía de las escorias estudiadas, presumen que la expansión de las escorias blancas está ligada a compuestos hidratados y/o carbonatados a costa de fases con aluminio, magnesio y/o calcio, como la familia de las hidrotalcitas. Siendo la cantidad de estas fases más acusada en EB1, de acuerdo a su composición química.
- ✓ Los compuestos hidratados y carbonatados a costa de fases con aluminio, generan expansiones a largo plazo por lo que, una explicación plausible a la imposibilidad de estabilizar la escoria blanca EB1, es que, a diferencia de EB2, contiene una elevada cantidad de aluminio en su composición original que pudiera, contribuir a la expansión.

- **Otras conclusiones referentes a la valorización y estabilización de las LFS:**

- ✓ Los métodos de maduración acelerada en el laboratorio no consiguen estabilizar el material y arrojan, además, valores de expansión mayores que los de partida, por lo que se desaconseja el contacto del agua (regado, humedad...etc.) con la escoria previamente a su empleo. En definitiva, el tratamiento de la escoria no debe ser el de lograr su “inertización” sino el de comprender sus procesos químicos para buscar coherencias físico-químicas con las matrices en las que va a operar.
- ✓ Las mineralogías obtenidas durante el proceso de hidratación controlada distan de las obtenidas mediante el ensayo de expansión, debido a la diferencia de condiciones a las que se somete a las muestras.
- ✓ Se han de tener en cuenta y profundizar sobre los métodos de ensayo de determinación de fases expansivas así como la comparación sobre diferentes normas existentes para la determinación de la expansión.

ESTUDIO DE PASTAS Y MORTEROS DE CEMENTO ELABORADOS CON ESCORIAS BLANCAS

5

- 5.1. Introducción
- 5.2. Acondicionamiento de la escoria
- 5.3. Pastas de cemento elaboradas con LFS
- 5.4. Morteros de cemento elaborados con LFS
- 5.5. Conclusiones relativas a la elaboración de pastas y morteros con LFS

5.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comprobado en capítulos anteriores, cuando un material complejo como la LFS, que contiene cal, magnesia libre y otros compuestos, es expuesto al ambiente, se dan multitud de reacciones químicas. Estas reacciones, pueden ser modificadas si la LFS se mezcla con cemento Portland. El equilibrio químico de las reacciones estará afectado por la presencia de todos los componentes procedentes tanto de la escoria como del cemento Portland.

La aparición del cemento Portland en la última parte del siglo XIX dio lugar a la generalización de este conglomerante en la albañilería y la construcción. Los diferentes usos de los morteros requieren de ellos propiedades diferentes; por ejemplo, los morteros de revoco o de revestimiento necesitan una gran trabajabilidad para su fácil aplicación, y ausencia de retracción a largo plazo que evite la aparición de grietas. Por su parte a los morteros usados en fábricas de mampostería, ladrillo o bloques se les exigen resistencias mecánicas a corto y largo plazo y también una adecuada consistencia en estado fresco.

La presencia del cemento Portland en los morteros garantiza la resistencia mecánica de los mismos, pero no asegura ni la trabajabilidad ni la ausencia de retracción y una adición de mayor cantidad de cemento empeora la retracción, amén de encarecer el producto. En la actualidad se emplean los plastificantes sintéticos para mejorar la trabajabilidad, la retención de agua y la elasticidad.

Frente a esta última opción, se pretende la elaboración de morteros de albañilería usando en ellos las escorias blancas de horno cuchara (LFS) descritas y caracterizadas en el Capítulo 3. También se han elaborado morteros empleando filler calizo a fin de comparar el comportamiento de los dos materiales, el segundo considerado como inerte.

Previamente a su introducción en morteros de albañilería, se trató de conocer las interacciones y la influencia de la escoria blanca en una matriz cementicia, con objeto de prever, al menos, una tendencia, una vez en contacto con el material en cuestión.

Además, en el presente Capítulo 5 se realiza un salto de escala y se expone la experimentación realizada en lo referente a la elaboración de morteros, y el análisis de sus resistencias mecánicas.

5.2. ACONDICIONAMIENTO DE LA ESCORIA PARA SU INCORPORACIÓN EN MATRICES CEMENTICIAS

El tamaño de grano o finura, así como el método empleado para conseguirlo (cribado, tamizado, molienda mecánica...etc.) de las escorias blancas, es un factor de elevada importancia en las resistencias mecánicas de los morteros (y pastas de cemento) [Papayianni y Anastasiou, 2012].

Por ello, para conseguir una afinidad óptima entre la escoria y el cemento al que sustituirá en un determinado porcentaje, se deberá acondicionar la escoria a un tamaño de grano similar al del cemento.

Tal y como se apuntaba en el Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral, la morfología de las escorias disponibles es palmariamente diferente (Figuras 54 y 58). Tanto es así, que la escoria EB2, no precisa acondicionamiento ni molido alguno (exceptuando la retirada manual mediante un imán de pequeñas inclusiones metálicas que no han podido ser retiradas durante el proceso de producción). La razón principal de ello, es que esta escoria pasa por el tamiz de

75 μ m, de la misma forma que lo hace el cemento, por lo que se puede garantizar que estamos próximos a la finura del cemento.

EB1, por el contrario, no se muestra tan acondicionada y necesita un tratamiento previo a su incorporación en matrices cementicias. A continuación se describe el proceso llevado a cabo.

Previamente a cualquier acción la escoria EB1 se secó en una estufa a 60°C durante 48 horas para eliminar la humedad. Posteriormente el material se machacó en un mortero de Ágata y se tamizó en un tamiz con luz de malla de 2mm (Figura 95).



Figura 95. Equipo de machaqueo (izq.) y tamiz de luz de malla 2mm (dcha.)

Una vez machacada y tamizada, se introdujo nuevamente en la estufa a 60°C durante 48 horas (Figura 96) antes de proceder a la molienda mecánica.



Figura 96. Escoria blanca en estufa a 60°C tras machacado y tamizado <2mm.

Para la reducción de EB1, se ha utilizado un molino de discos vibratorios RETSCH RS 200 con un principio de molienda de presión choque y fricción (Figura 97). El

juego de molienda se fija de manera segura sobre el plato vibratorio mediante un gancho a presión. El plato con el recipiente encima efectúa movimientos de vibración circulares en el plano horizontal. Debido al movimiento vibratorio del accionamiento, las herramientas de molienda dentro del recipiente ejercen una acción extrema de presión, choque y fricción sobre el material molido.



Figura 97. Molino de discos vibratorios RS 200

Las vibraciones circulares son generadas por un motor trifásico de frecuencia regulable de 1,5Kw. de masa excéntrica. Este innovador motor de plano equilibrado se mueve únicamente en un solo plano evitando de manera efectiva cualquier bamboleo o movimiento indeseado del recipiente de molienda. Un sensor detecta la presencia de juegos de molienda permitiendo ajustar continuamente la velocidad entre 700 y 1500 min^{-1} .

Como se indica arriba, las rpm máximas del molino del que se dispone son 1500, por ello las primeras experiencias se llevan a cabo de forma orientativa para ver el comportamiento tanto de la EB1 como del molino.

Puesto que el cemento logra pasar tamices de $75\mu\text{m}$, se procurará pasar una pequeña fracción de muestra de escoria molida, por un tamiz de $300\mu\text{m}$ y uno de $75\mu\text{m}$, para garantizar que al menos nos encontramos en la finura del cemento.

Experiencias para el establecimiento de las rutas de molido

Con el objetivo de aproximar la ruta de molido definitiva para EB1, se realizaron siete experiencias previas, para conocer a groso modo el comportamiento y

granulometría de la escoria tras su paso por el molino. Para llevar a cabo estos dos escenarios se tomó una cantidad de EB1 aleatoria y suficiente para obtener una muestra significativa de material. Durante las dos primeras experiencias (Tablas 37 y 38), cada minuto transcurrido, se abrió el molino y se obtuvieron conclusiones que ayudaron a obtener la ruta de molido definitiva.

Experiencia 1

Cantidad de material: 497 g

TIEMPO MOLIDO (min.)	TIEMPO ACUMULADO (min.)	rpm	CONCLUSIONES
1	1	700	El material no ha sufrido cambio alguno
1	2	1100	El material aún es palpable
1	3	1100	No hay cambios respecto al anterior
2	5	1100	Aún no pasa por el tamiz de 75µm
2	7	1100	Sigue sin ser impalpable
2	9	1100	Consigue pasar el tamiz de 75µm

Tabla 37. Tiempos y conclusiones de molido de la experiencia 1

El material se queda apelmazado y adherido a los anillos del molino impidiendo su función y amortiguando el impacto, por ello se decide reducir la cantidad de material y aumentar las rpm.

Experiencia 2

Cantidad de material: 244,6 g

TIEMPO MOLIDO (min)	TIEMPO ACUMULADO (min)	rpm	CONCLUSIONES
1	1	1500	No pasa por el tamiz de 75µm aunque si por el de 300µm
1	2	1500	Aún tiene dificultades para su paso por el tamiz de 75µm
1	3	1500	Continúa sin poder pasar
1	4	1500	Continúa sin poder pasar
1	5	1500	No pasa

Tabla 38. Tiempos y conclusiones de molido de la experiencia 2

En este caso el experimento indica que los resultados no son lo esperado, ya que las condiciones del molino son más extremas y la cantidad de material es menor, además de que no pasa a través del molino de 75µm. Nuevamente, el material permanece apelmazado en el juego de molienda (Figura 98).



Figura 98. Estado del juego de molienda tras moler EB1

En las siguientes experiencias se decidió no retirar la escoria del molino a cada minuto para comprobar su estado, sino que se mantendrá en el interior del equipo de forma continua, el tiempo que se estime oportuno.

Experiencia 3

Cantidad de material: 202,2 g

Tiempo de molido: 5 minutos

Rpm: 1500

En este caso el material consigue pasar a través de las luces de malla del tamiz de $75\mu\text{m}$. Llevando una pequeña muestra del material molido al microscopio óptico, se observan partículas que van desde las $45\mu\text{m}$ hasta las $2\mu\text{m}$; lo que nos hace pensar que algunas podrían estar sobre-molidas y otras (las más grandes) estar o no apelmazadas por la acción del calor desprendido durante la molienda.

Para comprobar si se puede evitar este comportamiento, disminuimos el tiempo de molido con el objetivo de aliviar la cantidad de calor y por ende el apelmazamiento. Previamente se realiza de nuevo la limpieza del molino con cuarzo.

Experiencia 4

Cantidad de material: 218,8 g

Tiempo de molido: 2 minutos

Rpm: 1500

El material atraviesa el tamiz de 75 μ m, pero no al 100%. Se observan trazas de material sin pasar la luz de malla. Aún no se encuentra dentro de la finura del cemento por lo que se realiza otra experiencia. El tiempo será superior, pero menor que el de la tercera experiencia, para evitar las consecuencias mencionadas.

Experiencia 5

Cantidad de material: 211,2 g

Tiempo de molido: 3 minutos

Rpm: 1500

En esta ocasión se observa la muestra en el microscopio (a pesar de que el 100% no pase por el tamiz, es poca cantidad retenida). El resultado es grosero al microscopio.

En vista de los resultados, se aumenta ligeramente la cantidad del material, teniendo en cuenta que con las porciones anteriores (200 g aproximadamente) las futuras experiencias de molido requerirán excesivas horas de trabajo, sin mejora alguna en cuanto a lo que a los resultados del ensayo se refiere. Se vuelve por tanto a las cantidades de material de las experiencias iniciales (250 g aproximadamente).

Experiencia 6

Cantidad de material: 253 g

Tiempo de molido: 5 minutos

Rpm: 1500

Esta experiencia es muy similar a la segunda (250 g aproximadamente, a 1500 rpm y cinco minutos), con la salvedad de que el tiempo de molido es continuo.

Los resultados son ahora que la inmensa mayoría de la muestra, pasa el tamiz de 75 μ m. El microscopio óptico indica que a diferencia de la experiencia dos, (donde no se lograba que el material pasase el tamiz) existen (como en la experiencia tres), partículas ultra finas <2 μ m y otras posiblemente apelmazadas <50 μ .

Se realizó una última experiencia aumentando, ligeramente, el tiempo de molido para ver si las partículas apelmazadas logran dispersarse.

Experiencia 7

Cantidad de material: 260 g

Tiempo de molido: 7 minutos

Rpm: 1500

La mayor parte del material logra pasar el tamiz, a pesar de quedar retenida una pequeña parte residual (quizá por estar apelmazadas o no tener el tamaño adecuado).

Como conclusiones a las experiencias realizadas, se pueden enunciar las siguientes:

- ✓ Cuando el molino trabaja durante largos periodos de tiempo (10 – 15 minutos), el calor generado va en aumento, y al retirar la mordaza para sacar la cazoleta, se genera un vacío que hace que parte de la muestra (la fracción más fina) salga en forma de volátiles de modo incontrolado, generando muy probablemente una parte importante de partículas ultrafinas, además de una gran pérdida de material (9%-25%) (Figura 99).



Figura 99. Fracción de EB1 expulsada al abrir la mordaza tras largos tiempos de molido

- ✓ Aumento de la temperatura del juego de molienda lo que produce:
 - Apelmazamiento del material en los componentes de la cazoleta
 - Consiguiente pérdida de material
 - Una excesiva temperatura de la cazoleta que hace imposible su retirada y limpieza sin guantes térmicos.

En función de los resultados obtenidos, se establecen tres rutas de molido. La EB1 deberá estar previamente secada en estufa (60°C-48h), machacadas, tamizadas (<2mm) y por último nuevamente en estufa (60°C-48h). Las tres rutas de molido son las que se presentan en la Tabla 39:

RUTA	CANTIDAD EB1 (g)	TIEMPO DE MOLIDO (min)	Rpm
1	200	5	1500
2	250	5	1500
3	250	7	1500

Tabla 39. Rutas de molido establecidas

Bajo estas condiciones de trabajo, se compararon las granulometrías de las diferentes rutas con las granulometrías de los cementos de estudio. El ensayo se realizó mediante un analizador de tamaños de partícula por difracción láser de la casa Beckman Coulter, modelo LS 13320, basado en el principio de dispersión de luz. La Figura 100 muestra la Distribución granulométrica de las muestras molidas frente a las curvas granulométricas de los cementos I y II.

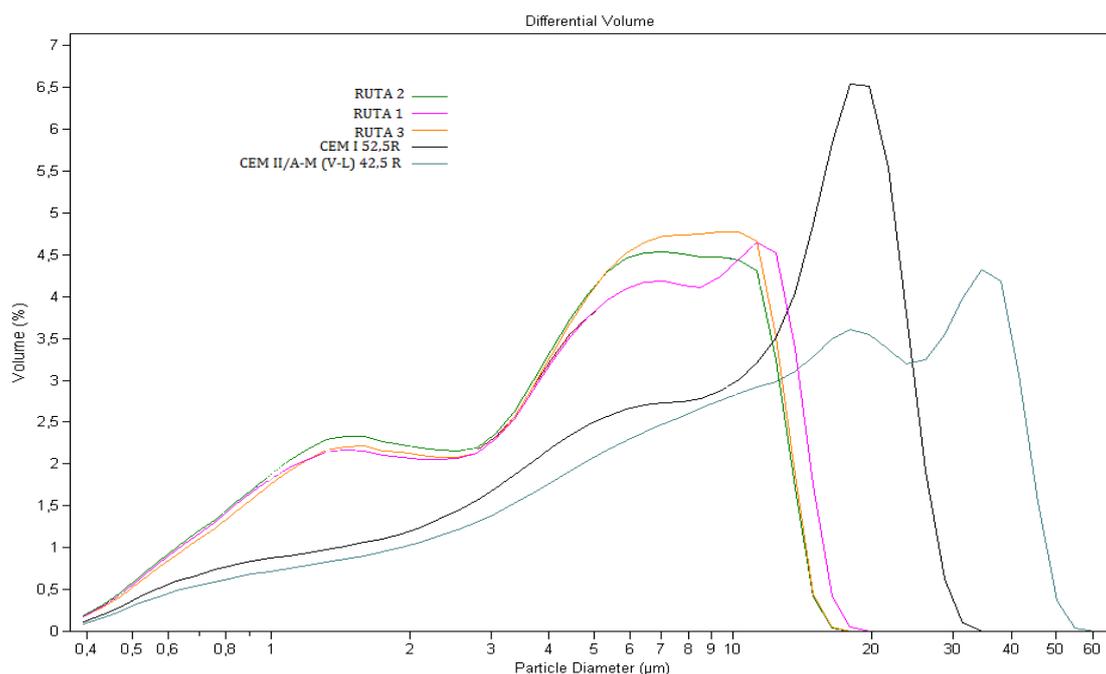


Figura 100. Distribución granulométrica EB1 molida frente a las curvas granulométricas de los cementos I y II

No existen grandes diferencias entre las rutas. El tamaño máximo de las partículas ronda las 18-20 μm para todos los casos. La tendencia de las curvas son similares, pero hay visibles diferencias en la proporción de las diferentes fracciones intermedias, por lo que se toma la decisión de realizar otro par de rutas de molido (Ruta 4 y Ruta 5), exponiendo el molino a unas condiciones de utilización menos agresivas y de esta forma reducir la pérdida de material y el aumento de la temperatura del juego de molienda, así como una mayor aproximación hacia partículas más groseras, coincidentes con las propias de los cementos tipo I y II.

Las nuevas rutas de molido propuestas se muestran en la Tabla 40:

RUTA	CANTIDAD EB1 (g)	TIEMPO DE MOLIDO (min)	Rpm
4	200	1	1500
5	250	2	1500

Tabla 40. Nuevas rutas de molido establecidas

Tras llevar a cabo las rutas 4 y 5, cabe destacar que la temperatura que alcanza el juego de molienda es notablemente inferior, de modo que el % de pérdidas de material es despreciable frente a las obtenidas en las rutas 1,2 y 3 (0,5%-2%).

Una vez más, se compararon las granulometrías obtenidas en estas condiciones de trabajo con la granulometría del cemento (Figura 101). El ensayo se realizó mediante la misma técnica utilizada en la ocasión anterior.

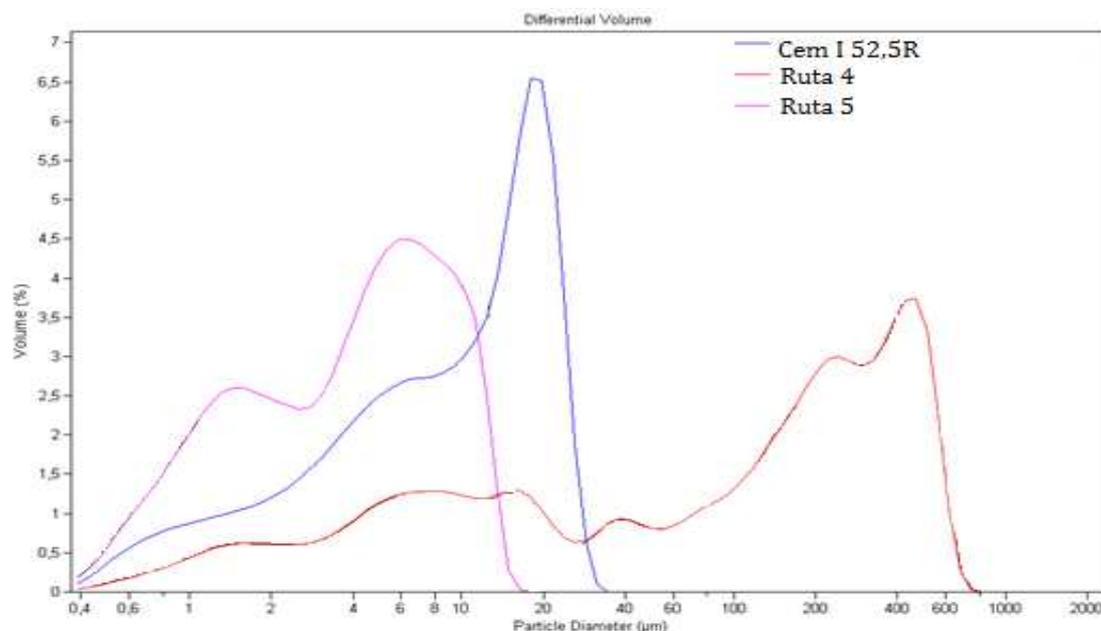


Figura 101. Distribución granulométrica de EB1 molida con las rutas 4 y 5 frente a la curva granulométrica del cemento I

A partir de la Figura 101, se puede deducir que la ruta 4 genera una granulometría mucho más grosera que la obtenida por la ruta 5, la cual, se asemeja más en cuanto a tendencia y proporción ya sea al cemento de tipo I como al cemento de tipo II (Figura 100); por lo que la ruta 4 queda descartada del estudio.

En cuanto al resto de rutas (1, 2, 3 y 5), la granulometría es prácticamente la misma tanto en tendencia como en proporción de las fracciones intermedias. Esto lleva a inferir que, a partir de los 2 minutos de molido, la granulometría alcanzada es prácticamente constante, y no se manifiestan cambios en la misma, logrando únicamente un uso muy agresivo del molino y una gran pérdida de material. Por lo tanto, la ruta empleada para acondicionar la EB1 a la hora de su empleo en ensayos o elaboración de pastas de cemento o morteros será la Ruta 5.

5.3. PASTAS DE CEMENTO ELABORADAS CON LFS

5.3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y DOSIFICACIONES

Para la elaboración de las pastas de cemento con LFS, se fabricaron probetas de 1x1x6 cm con sustituciones parciales de 10% y 20% de cemento por escoria blanca. La relación de escorias y cementos utilizados en la fabricación de pastas se detallan en la Tabla 41.

ESCORIA	CEMENTO
EB1	CEM II/A-M (V-L) 42,5 R
	CEM I 52,5 R
EB2	CEM II/A-M (V-L) 42,5 R
	CEM I 52,5 R

Tabla 41. Escorias y cementos empleados en la fabricación de pastas de cemento

Adicionalmente, se realizaron pastas de cemento con sustituciones parciales del 10% y 20% de un filler calizo, al objeto de determinar si la escoria blanca constituye una adición mineral inerte o, por el contrario, presenta actividad cementante.

La mineralogía y resistencias mecánicas de estas probetas se estudiaron a edades de curado de 7 y 28 días.

Capítulo 5

Una vez que EB1 es sometida a las condiciones establecidas por la Ruta 5, y a EB2 se le ha retirado manualmente las inclusiones metálicas, se comienza con la fabricación de las pastas de cemento. Las dosificaciones y materiales empleados para cada tipo de cemento y para el filler calizo en cada amasada se muestran en las Tablas 42, 43 y 44.

IDENTIFICACION	CEMENTO	ESCORIA	CEMENTO (% en peso)	ESCORIA (% en peso)	RELACIÓN a/c
CemI	CEM I 52,5 R	---	100	0	0,4
EB1-10%CI		EB1	90	10	
EB1-20%CI			80	20	
EB2-10%CI		EB2	90	10	
EB2-20%CI			80	20	

Tabla 42. Dosificaciones para la fabricación de pastas con CEM I 52,5R y escoria blanca

IDENTIFICACION	CEMENTO	ESCORIA	CEMENTO (% en peso)	ESCORIA (% en peso)	RELACIÓN a/c
CemII	CEM II/A-M (V-L) 42,5 R	---	100	0	0,4
EB1-10%CI		EB1	90	10	
EB1-20%CI			80	20	
EB2-10%CI		EB2	90	10	
EB2-20%CI			80	20	

Tabla 43. Dosificaciones para la fabricación de pastas con CEMII/A-M(V-L)42,5R y escoria blanca

IDENTIFICACION	CEMENTO	CEMENTO (% en peso)	FILLER (% en peso)	RELACIÓN a/c
Filler10%CI	CEM I 52,5 R	90	10	0,4
Filler20%CI		80	20	

Tabla 44. Dosificaciones para la fabricación de pastas de cemento con filler calizo

Para llevar a cabo las amasadas, se pesaron las cantidades de cemento, escoria blanca o filler en su caso y agua necesarias siguiendo las dosificaciones indicadas en las tablas anteriores, sobre una base de 100 g de cemento, siendo una cantidad habitual en este tipo de probetas. La metodología empleada se basa en una adaptación de la norma UNE EN 196-1 (Métodos de ensayos de cementos).

Lo primero en pesar, para todos los casos, fué el cemento (y la escoria o filler, en los casos en los que de ella se disponga). Una vez pesado, se agitó (Figura 102) un minuto a 300 rpm para homogeneizar la mezcla. Posteriormente se le añade el agua correspondiente, sometiendo la mezcla al agitador mecánico durante unos minutos (1,5 min a 750 rpm, un minuto de parada y 1,5 min a 750 rpm).



Figura 102. Agitador mecánico

El molde sobre el que se vierte la mezcla anterior se ilustra en la Figura 103. Sus dimensiones son de 6x1x1 cm. Se obtienen seis probetas. El molde se cubre con desencofrante para una extracción más sencilla de las probetas, una vez que el hormigón haya curado. Éste se considera inerte para la mezcla en cuestión.



Figura 103. Molde metálico

El molde se rellenó con la dosificación correspondiente, procurando un vertido uniforme, y facilitando el trabajo con una espátula para retirar material sobrante, e introduciendo una más pequeña, para que el material ocupe todas las esquinas del molde, evitando que surjan imperfecciones en las probetas que puedan interferir en sus propiedades mecánicas (coqueras), y distorsionar los datos de los ensayos correspondientes.

Tras el vertido se procedió al golpeo mecánico (Figura 104) para una buena compactación del material. Éste es un proceso necesario para eliminar las coqueras y porosidad alcanzando mayores resistencias e impermeabilidad.



Figura 104. Golpeo, asentamiento, y molde preparado para el fraguado en cámara húmeda

Los moldes se introdujeron en la cámara húmeda durante 24 horas para su fraguado. De esta forma, el aspecto del molde al retirarlo de la cámara, es el de un material fraguado, siendo posible la extracción e identificación de las probetas para su posterior curado.

Las probetas se identificaron, enumerándolas y anotando su composición de forma abreviada. Se colocaron tal y como se ilustra en la Figura 105, en el interior de un cajón que se cubre con agua para el curado de las probetas. Las probetas impares (1, 3 y 5) se colocaron en la parte delantera del cajón y las pares (2, 4 y 6) en la parte trasera; de forma que las delanteras se sacaron tras 7 días de curado para realizar los ensayos mecánicos (tracción y compresión) y las traseras al cabo de 28 días con el mismo fin.



Figura 105. Probetas desmoldadas para su curado, previo a su cubrimiento con agua

Transcurridos 7 días y 28 días, se ensayaron las probetas de forma mecánica. Como se ha citado anteriormente, las probetas impares de cada dosificación se retiraron para los ensayos a 7 días y las pares a 28 días.

Las probetas se mantuvieron cubiertas con un paño húmedo, para evitar pérdidas de humedad entre unas y otras muestras, y que los resultados sean homogéneos. El equipo utilizado para llevar a cabo las roturas y el registro de los datos de las probetas fué una prensa IBERTEST de 10KN y el programa informático Wintest 32 (Ibertest).

En primer lugar se realizó el ensayo de flexotracción, tal y como se muestra en la Figura 106.

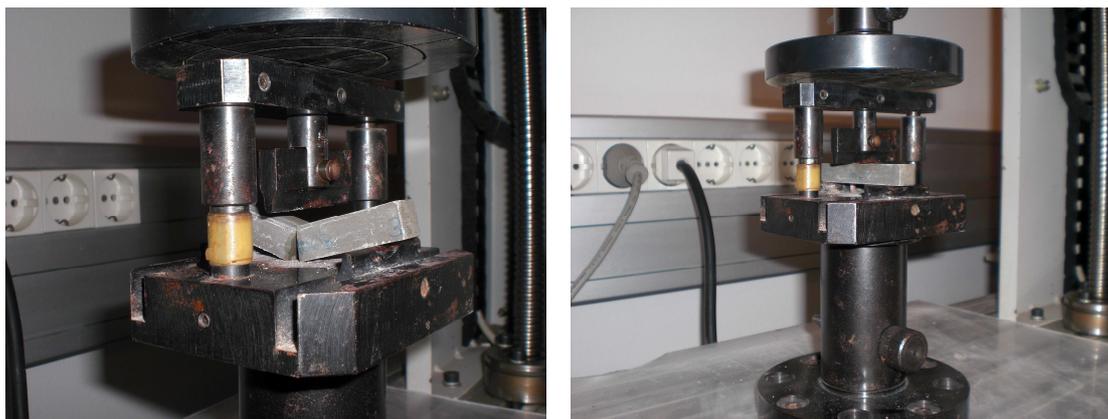


Figura 106. Ensayo de flexotracción

A continuación se realizó el ensayo de compresión (Figura 107), para ello es necesario cambiar el útil de la prensa. Cada una de las dos mitades obtenidas en el ensayo de flexión es ensayada a compresión.



Figura 107. Ensayo a compresión

5.3.2. SUSTITUCIONES PARCIALES DE CEMENTO

Una vez obtenidas las pastas de cemento, con las dosificaciones referidas en las Tablas 42-44, se determinaron las resistencias a compresión así como su análisis mineralógico.

➤ **SUSTITUCION DE CEMENTO TIPO I 52,5R POR ESCORIA BLANCA Y FILLER CALIZO**

✓ **Escoria blanca EB1**

Resistencias a compresión

Se determinaron las resistencias a compresión de las mezclas formuladas a 7 y 28 días para EB1-10%CI y EB1-20%CI. Los resultados se exponen en la Figura 108 y Tabla 45.

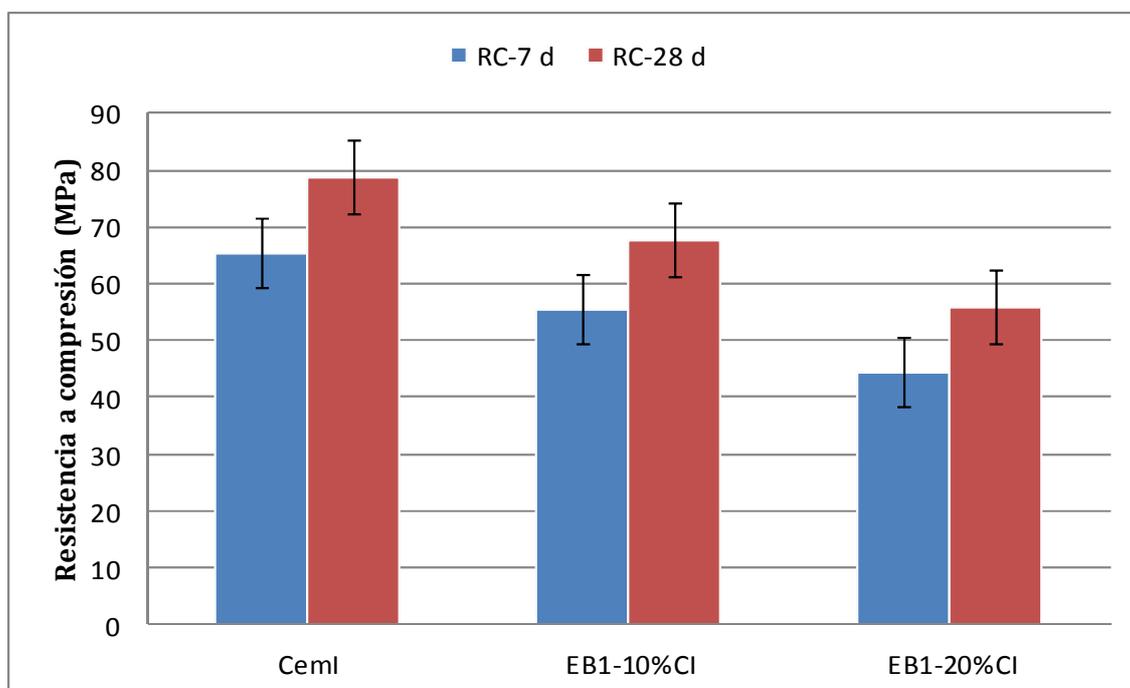


Figura 108. Resistencias a compresión mezclas CEM I y EB1

	CEM I 52,5R	EB1-10%CI	EB1-20%CI
RC-7d MPa	65,5 [0,04]	55,26 [0,03]	44,30 [0,06]
RC-28d MPa	78,72 [0,05]	67,59 [0,06]	55,81 [0,06]

Tabla 45. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMI y EB1

Se observa que al añadir la escoria EB1 al cemento tipo I, su resistencia a compresión disminuye con la cantidad de escoria añadida. De este modo, la sustitución parcial de un 10% de CEMI por EB1 induce disminuciones de la resistencia a compresión del 16% a 7 días y del 14% a 28 días. La sustitución de un 20% de CEMI por EB1 provoca disminuciones de la resistencia a compresión del 32% a 7 días y del 29% a 28 días. A tenor de estos resultados, cabría inferir que la incorporación de la escoria blanca no constituye una adición mineral activa.

Análisis mineralógico

Se analizó la mineralogía a 7 y 28 días para sustituciones del 10% (EB1-10%CI) y 20% (EB1-20%CI) de cemento tipo I por escoria blanca EB1. Los difractogramas obtenidos (Figuras 109-114) permiten identificar las fases minerales que se indican en la Tabla 46.

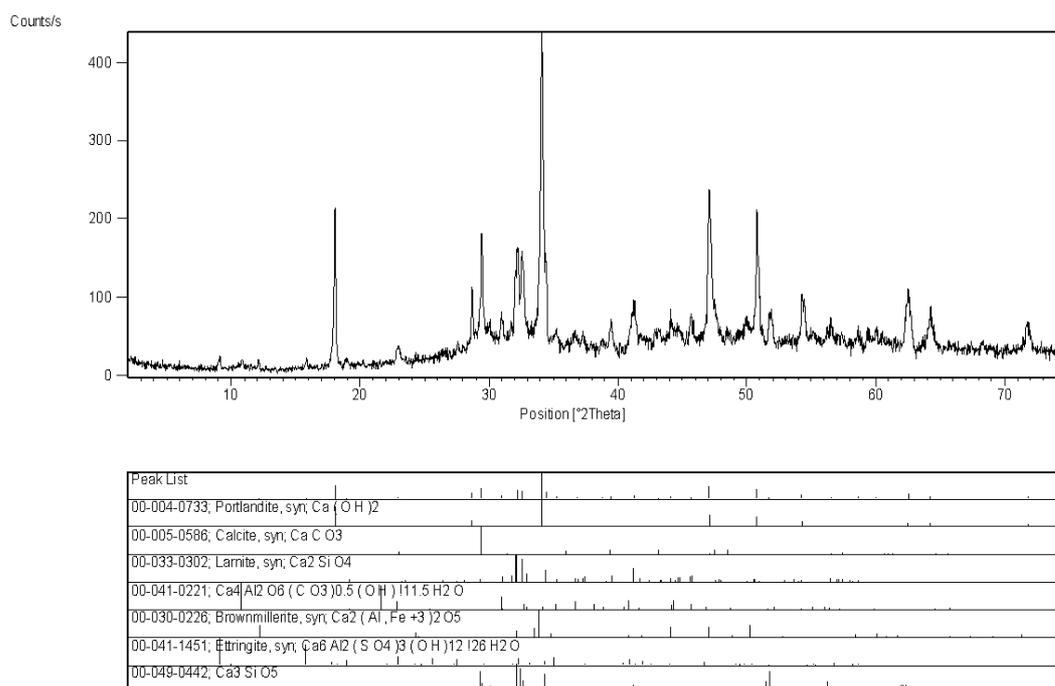


Figura 109. Difractograma correspondiente al Cemento tipo I a 7 d

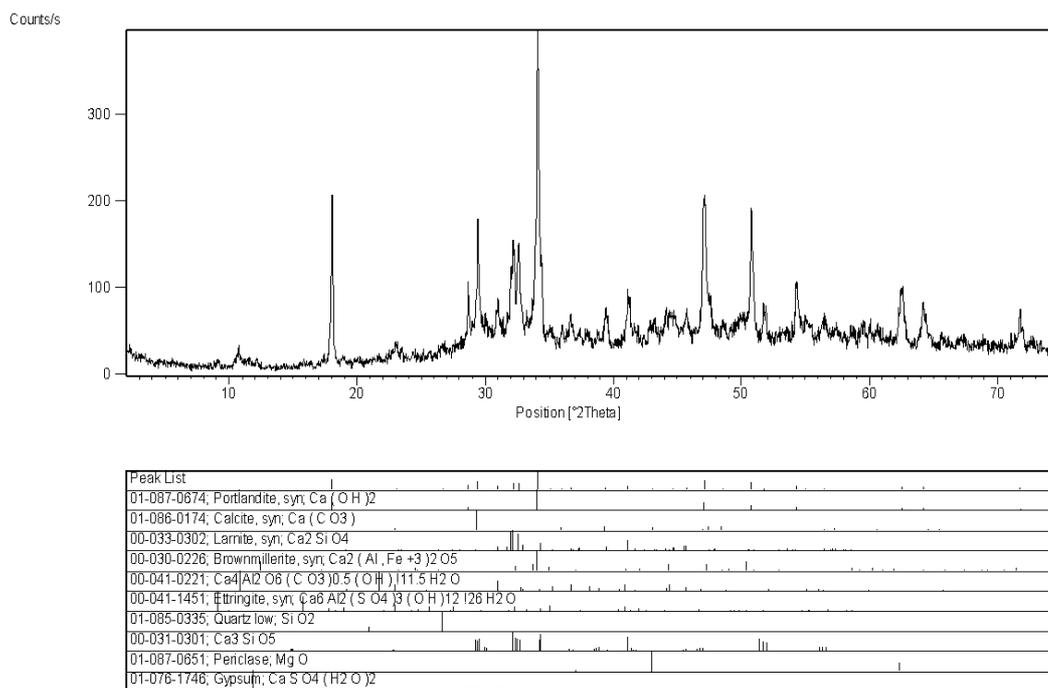


Figura 110. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 10% de sustitución EB1 a 7d

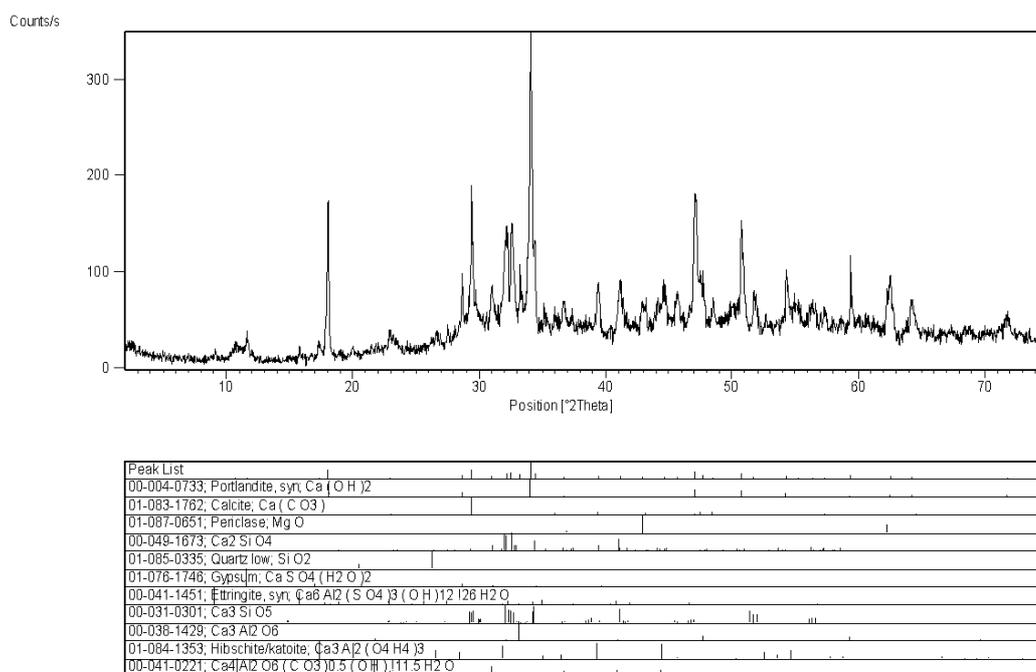


Figura 111. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 20% de sustitución EB1 a 7d

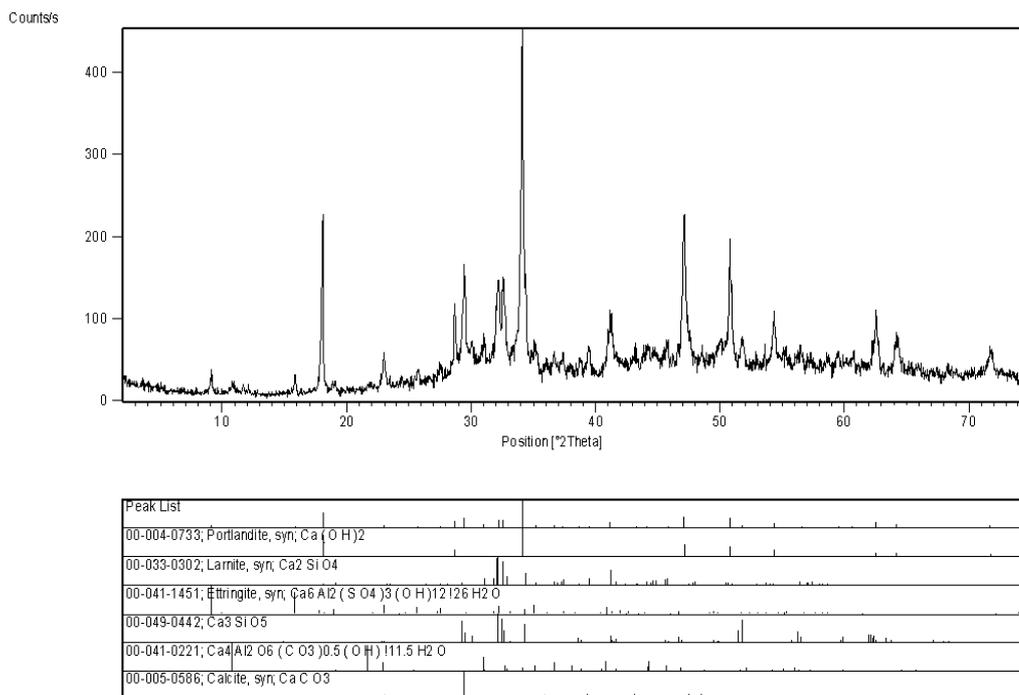


Figura 112. Difractograma correspondiente al Cemento tipo I a 28 d

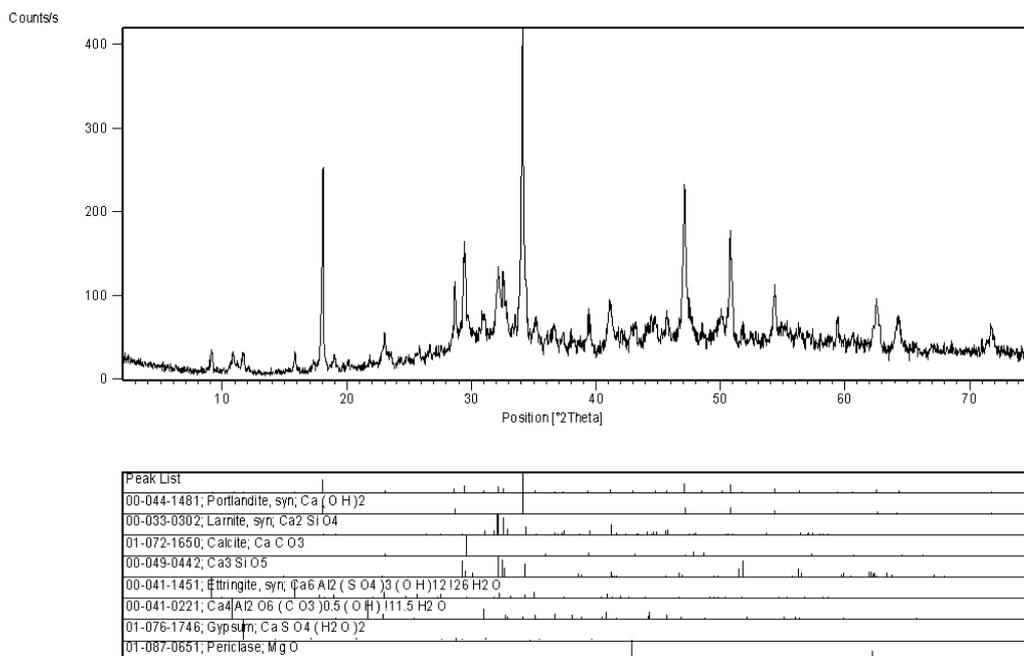


Figura 113. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 10% de sustitución EB1 a 28d

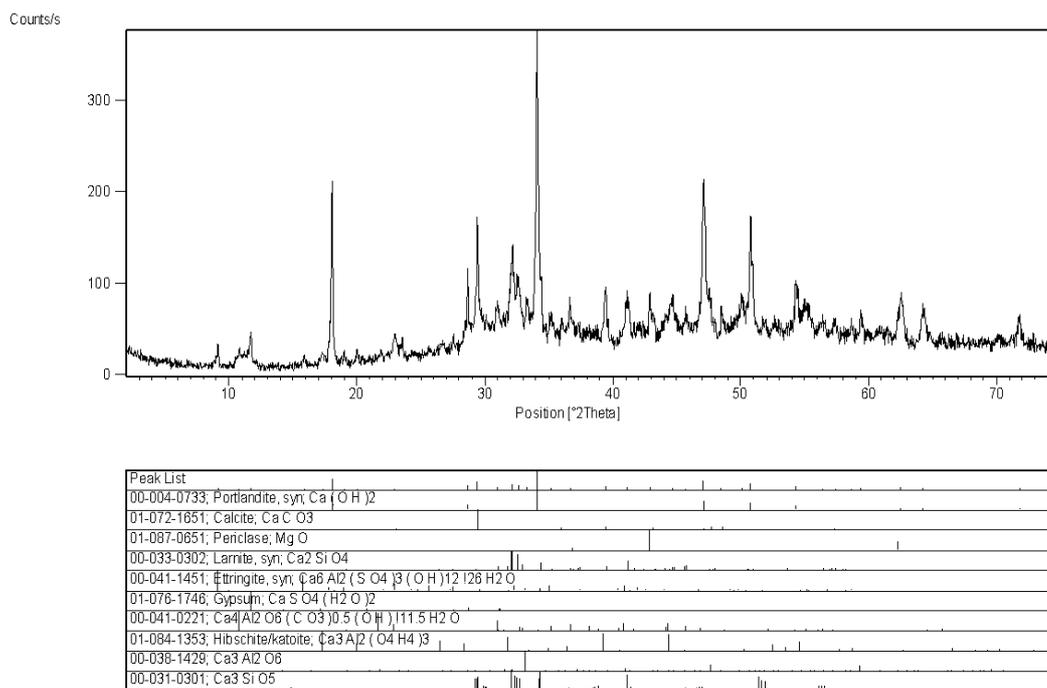


Figura 114. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 20% de sustitución EB1 a 28d

FASE MINERAL	CemI 7d	EB1-10%CI 7d	EB1-20%CI 7d	Cem I 28d	EB1-10%CI 28d	EB1-20%CI 28d
Alita (Ca ₃ SiO ₅)	••	••	••	••↓	••↓	•
Aluminato tricálcico (Ca ₃ Al ₂ O ₆)			•			•
Belita (Ca ₂ SiO ₄)	••	••	••	••↓	••↓	•
Calcita (CaCO ₃)	••	••	••	••	••	••
Cuarzo (SiO ₂)		•	•			
Etringita (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O)	•	•	•	•	•↑	•
Hidróxido de semicarboaluminato cálcico hidratado (Ca ₄ Al ₂ O ₆ (CO ₃) _{0.5} (OH) _{11.5} H ₂ O)	•	•	•	•	•	•
Katoita (Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂)			•			•
Periclase (MgO)		•↓	•		•↓	•
Portlandita (Ca(OH) ₂)	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••
Yeso CaSO ₄ (2H ₂ O)	•	•	••		•	••

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del material)

Tabla 46. Mineralogía de las muestras analizadas (CemI + EB1)

El cemento tipo I fraguado a 7 y 28 días contiene portlandita acompañada por belita, alita y calcita. Como fases minoritarias se encuentran la etringita, yeso e hidróxido de semicarboaluminato cálcico hidratado. Además de las fases identificadas, hay indicios de una presencia de materia amorfa en cantidad reducida.

Las mezclas de cemento I y escoria EB1 revelan que, además de las fases identificadas en la pasta de Cemento I, se detectan aluminato tricálcico, katoita, periclusa y ocasionalmente cuarzo. La presencia de estas fases es proporcional a la cantidad de escoria blanca añadida.

Los datos mineralógicos presentados en la Tabla 46 indican que el cemento I y sus mezclas con escoria blanca al pasar de 7 y 28 días de fraguado presentan un leve cambio mineralógico como consecuencia de una pequeña disminución de la cantidad de alita y belita, tanto más apreciable cuanto menor sea la proporción de cemento I, como en las mezclas con un 20% de escoria blanca. El resto de los minerales no muestran cambios detectables. En este contexto, aparentemente son las fases hidráulicas del cemento (belita y alita) quienes parecen protagonizar el proceso de fraguado, consumiéndose para generar gel CSH.

El carboaluminato cálcico proviene de la reacción de una parte de los componentes con el filler calizo adicionado en fábrica al cemento Portland, en cuantía del 5%.

✓ **Escoria Blanca EB2**

Resistencias a compresión

Se analizó la evolución de las resistencias a compresión a 7 y 28 días de curado para EB2-10%CI y EB2-10%CI. La Figura 115 y la Tabla 47 ilustran las resistencias a compresión de las pastas de cemento elaboradas con 0, 10% y 20% de escoria blanca (CEMI, EB2-10%CI y EB2-20%CI respectivamente).

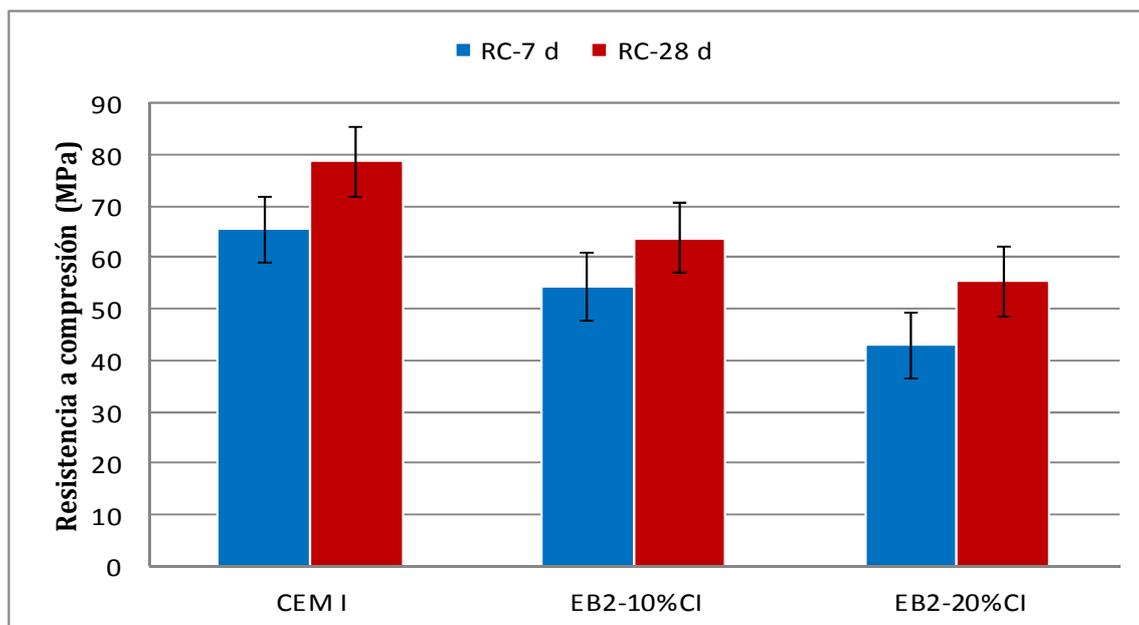


Figura 115. Resistencias a compresión mezclas Cem I y EB2

	CEM I 52,5R	EB2-10%CI	EB2-20%CI
RC-7d MPa	65,5 [0,04]	54,40 [0,03]	42,92 [0,06]
RC-28d MPa	78,72 [0,05]	63,78 [0,08]	55,47 [0,06]

Tabla 47. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEM I y EB2

Los resultados mostrados en la Figura 115 indican que al sustituir escoria blanca EB2 por cemento tipo I las resistencias a compresión disminuyen, tanto más cuanto mayor sea el grado de sustitución.

Las pastas EB2-10%CI exhiben una reducción de las resistencias a compresión del 17% a 7 días y 19% a 28 días en comparación con las pastas de cemento I.

Las pastas EB2-20%CI, manifiestan una reducción del 34% a 7 días y 29% a 28 días en comparación con las pastas de cemento I.

Análisis mineralógico

Se analizó la mineralogía a 7 y 28 días y para sustituciones del 10% (EB2-10%CI) y 20% (EB2-20%CI) de cemento tipo I por escoria blanca EB2. Los difractogramas obtenidos (Figuras 116-119) han permitido identificar las fases minerales que se indican en la Tabla 48.

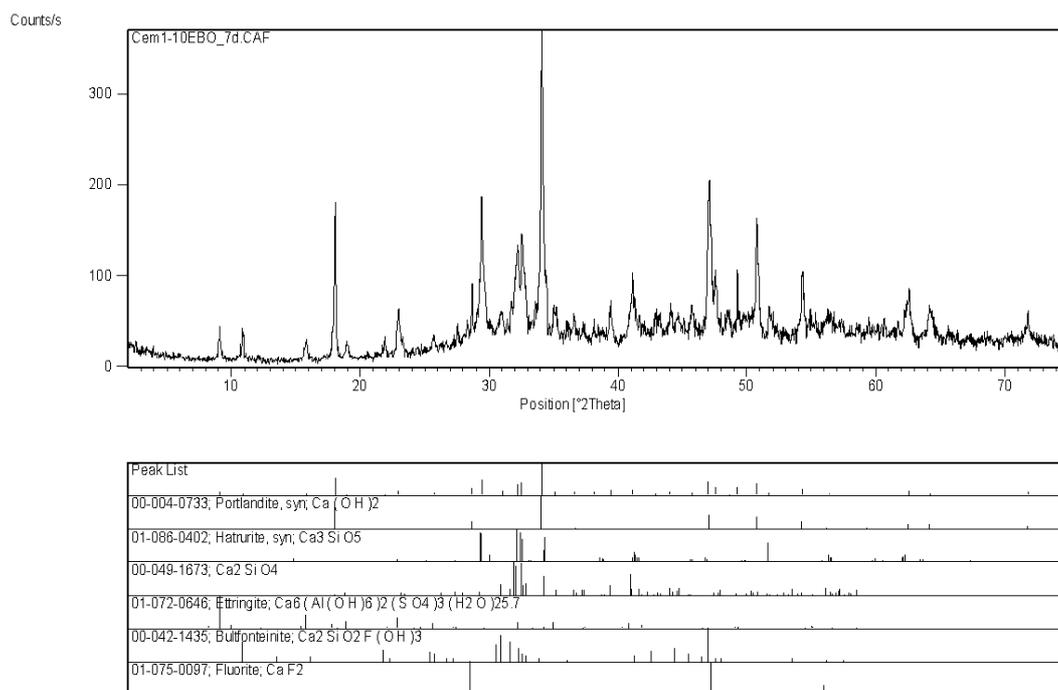


Figura 116. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 10% de sustitución EB2 a 7d

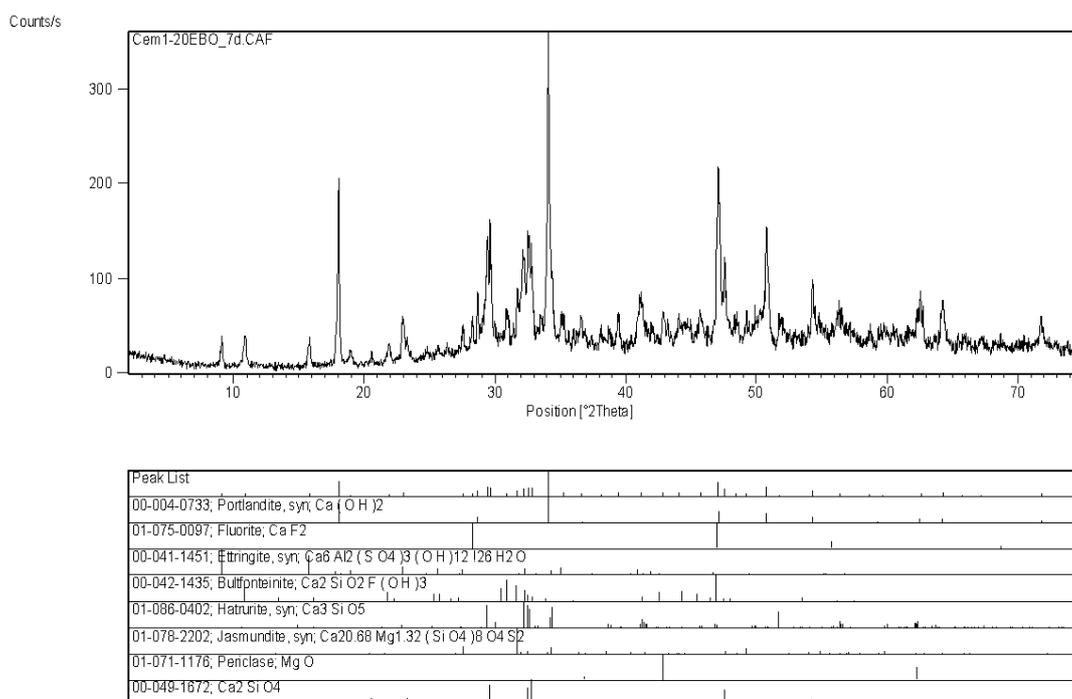


Figura 117. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 20% de sustitución EB2 a 7d

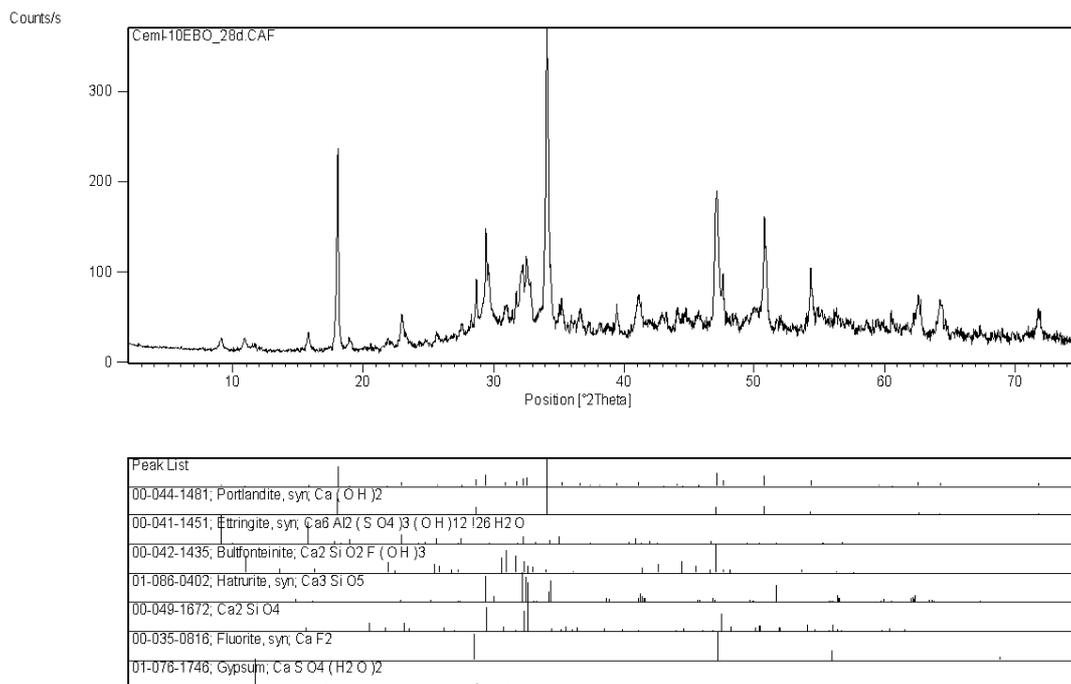


Figura 118. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 10% de sustitución EB2 a 28d

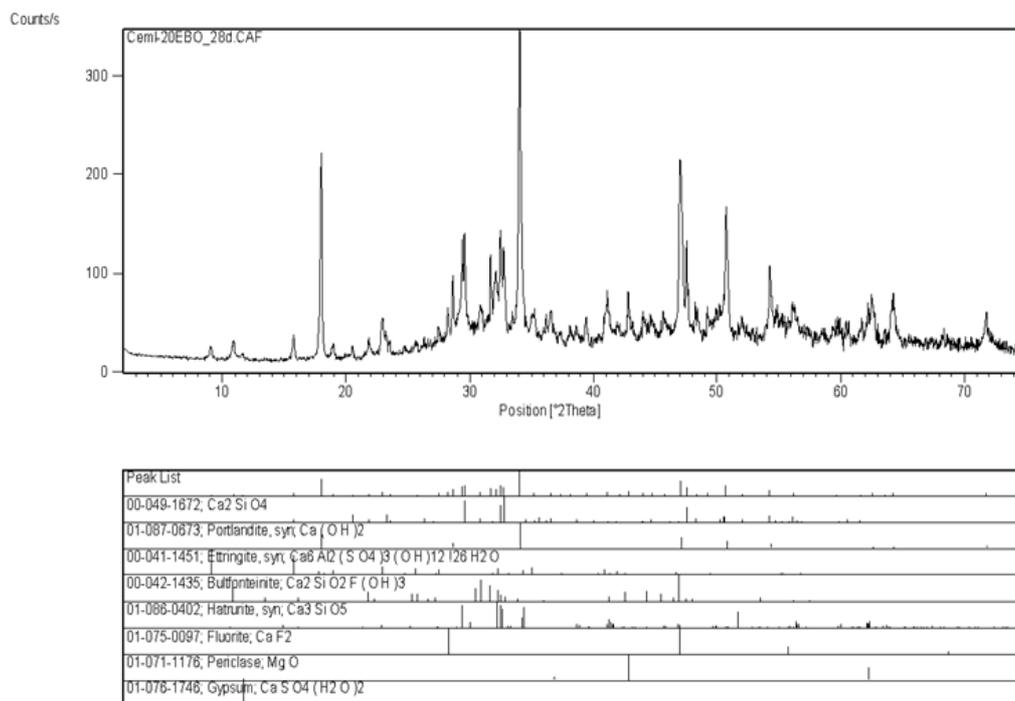


Figura 119. Difractograma correspondiente a Cemento tipo I con 20% de sustitución EB2 a 28d

FASE MINERAL	EB2-10%CI 7d	EB2-10%CI 28d	EB2-20%CI 7d	EB2-20%CI 28d
Alita (Ca ₂ SiO ₅)	••	•	••	•
Belita (Ca ₂ SiO ₄)	••	•	••	•
Bultfonteinita (Ca ₂ SiO ₂ F(OH) ₃)	••	••	••	••
Etringita (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ *26H ₂ O)	••	••	••	••
Fluorita (CaF)	•		•	•
Yeso (CaSO ₄ *2H ₂ O)		•		•
Jasmundita (Ca _{20,68} Mg _{1,32} (SiO ₄) ₈ O ₄ S ₂)			•	
Periclasa (MgO)	indicios	indicios	•	•
Portlandita (Ca(OH) ₂)	•••••	•••••	•••••	•••••

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del material)

Tabla 48. Mineralogía de las muestras analizadas (CemI + EB2)

Las muestras con mezclas de EB2 y cemento I ofrecen una mineralogía inicial homóloga que evoluciona de manera semejante a lo largo de 7 y 28 días.

Tras siete y veintiocho días de fraguado disminuye la cantidad de belita y alita, incrementándose la de portlandita, etringita y bultfonteinita. Además, disminuye la cantidad de fluorita, jasmundita y periclasa. Mientras que la portlandita aumenta principalmente por la progresiva hidratación de la alita y belita, la bultfonteinita se forma a costa de la fluorita y de los silicatos cálcicos (alita, belita). Finalmente, tras 28 días se detecta la presencia de yeso.

En conjunto la mezcla de fases determinadas en estas muestras obedece a tres procedencias; el cemento aporta alita, parte de la belita y parte de la periclasa; la escoria blanca aporta parte de la belita, fluorita, jasmundita y parte de la periclasa; las reacciones de hidratación durante el fraguado producen etringita, portlandita e hidrotalcita.

➤ **SUSTITUCIÓN DE CEMENTO TIPO I52,5R POR FILLER CALIZO**

Con el objeto de determinar si, pese a la previsible reducción de resistencias a compresión, pudiera darse cierto efecto hidráulico por parte de la escoria blanca, se han confeccionado mezclas de cemento I con sustituciones parciales de filler calizo para realizar un estudio comparativo. (Se obvió para este caso el escenario del cemento II), pues la tendencia de la adición de un filler calizo puede observarse con un cemento y extenderse a otros tipos de cemento. A continuación se presentan, discuten y comparan las propiedades mecánicas de éstas mezclas con filler calizo.

Resistencias a compresión

Se determinaron las resistencias a compresión de las mezclas formuladas a 7 y 28d y para Filler10%CI y Filler20%CI. Los resultados de se exponen en la Figura 120 y Tabla 49.

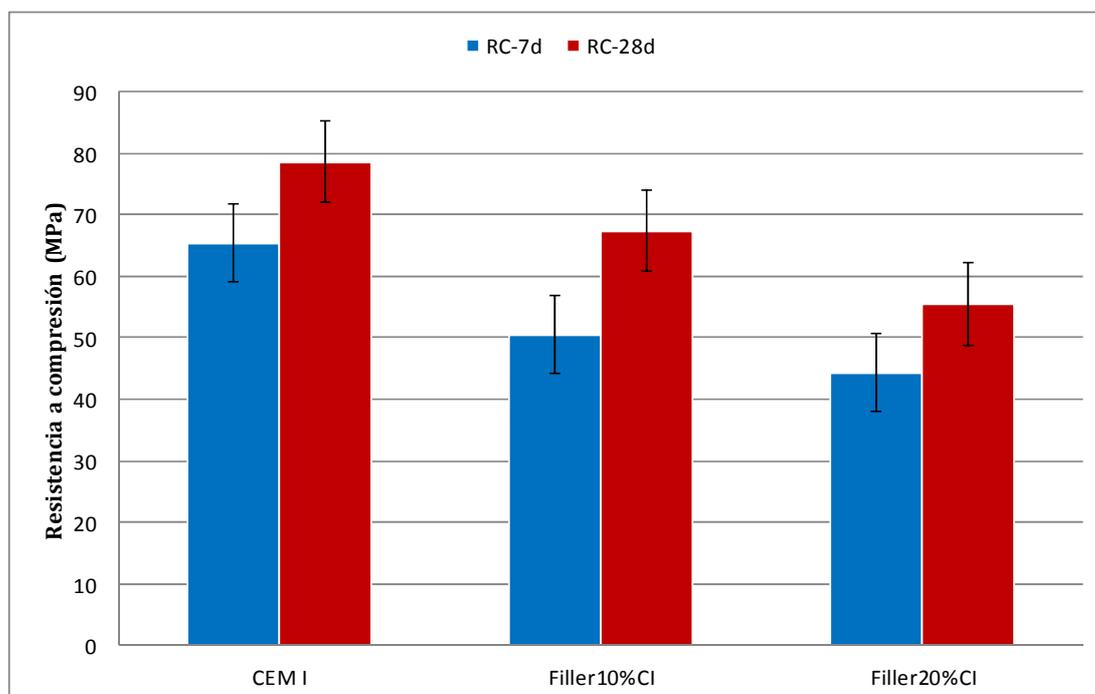


Figura 120. Resistencia a compresión mezclas CEMI y Filler calizo

	CEM I 52,5R	Filler10%CI	Filler20%CI
RC-7d MPa	65,5 [0,04]	50,53 [0,05]	44,36 [0,05]
RC-28d MPa	78,72 [0,05]	67,46 [0,03]	55,39 [0,05]

Tabla 49. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMI y Filler calizo

Al añadir un 10% de filler calizo al cemento tipo I, la resistencia mecánica a compresión presenta una disminución superior a 7 días que la revelada con la sustitución parcial de EB1 y EB2 con este tipo de cemento (-23% a 7 días para el filler frente a ≈-16% y 17% a 7 días para la escoria blanca EB1 y EB2 respectivamente). Tras 28 días, la disminución de resistencias es similar (14%) tanto con filler calizo como con escoria blanca EB1. La eficacia del filler por lo tanto, es comparable a EB1 y ligeramente mejor que EB2. El hecho de que el filler calizo funcione a 28 días y no lo haga de forma tan favorable a 7 días, puede

obedecer a que algún componente del filler no reaccione de forma más intensa con el Cemento Portland hasta edades mayores (28 días) obteniéndose carbohidratos de aluminio y calcio (observar el difractograma de la página 135). Los valores arrojados indican pues, que la escoria blanca presenta cierta hidraulicidad a edades tempranas.

Al añadir un 20% de filler calizo al cemento tipo I, la resistencia mecánica a compresión disminuye a edades tempranas y tardías en el mismo orden de magnitud, que al añadir escoria blanca en idénticas proporciones. Este hecho permite establecer que para sustituciones del 20% no hay diferencia en el tipo de adición empleada (caliza o escoria blanca).

Los datos anteriores revelan que, si bien la escoria blanca manifiesta cierta hidraulicidad, ésta afecta a las resistencias mecánicas sólo a edades tempranas y para un grado de sustitución inferior al 20%. Se demuestra que sustituciones parciales, en torno a un 10%, de CemI por escoria blanca inducen procesos cementantes que contribuyen a una ganancia de resistencias a 7 días, con respecto a una sustitución parcial por filler calizo.

Estos hechos abren una puerta al empleo de escoria blanca como adición de bajo coste al cemento tipo I para obtener Cemento tipo II. Tal escenario será validado con datos complementarios de durabilidad.

Análisis mineralógico

Se analizó la mineralogía a dos edades (7 y 28 días) y para sustituciones del 10% (Filler10%CI) y 20% (Filler20%CI) de cemento tipo I por filler calizo. Los difractogramas obtenidos (Figuras 121-124) permitieron identificar las fases minerales que se indican en la Tabla 50.

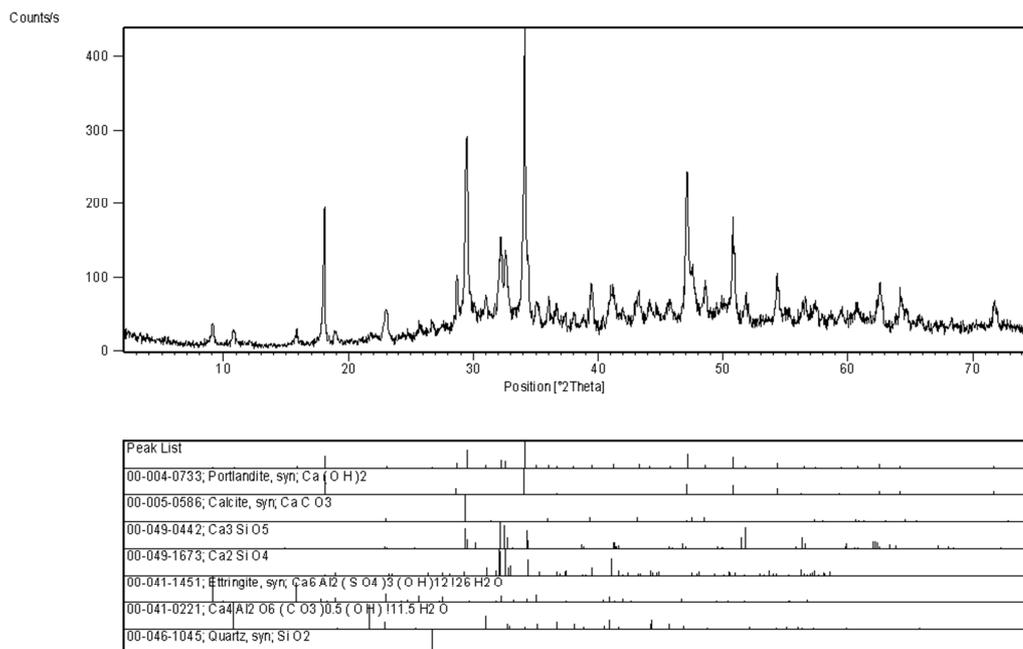


Figura 121. Difractograma correspondiente a Cemento I con 10% de sustitución de filler calizo a 7d

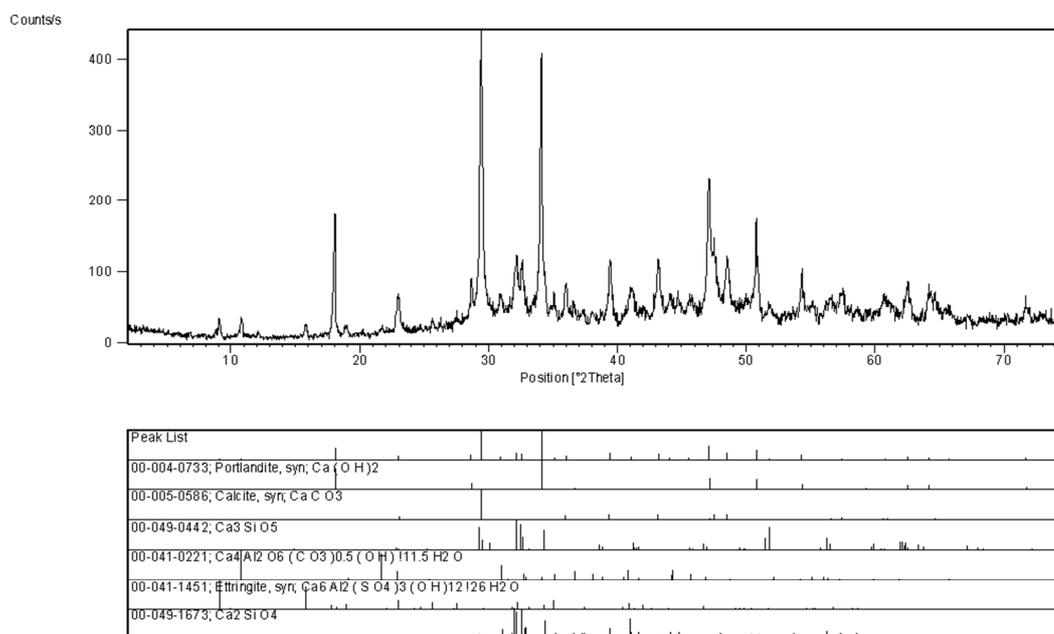


Figura 122. Difractograma correspondiente a Cemento I con 20% de sustitución de filler calizo a 7d

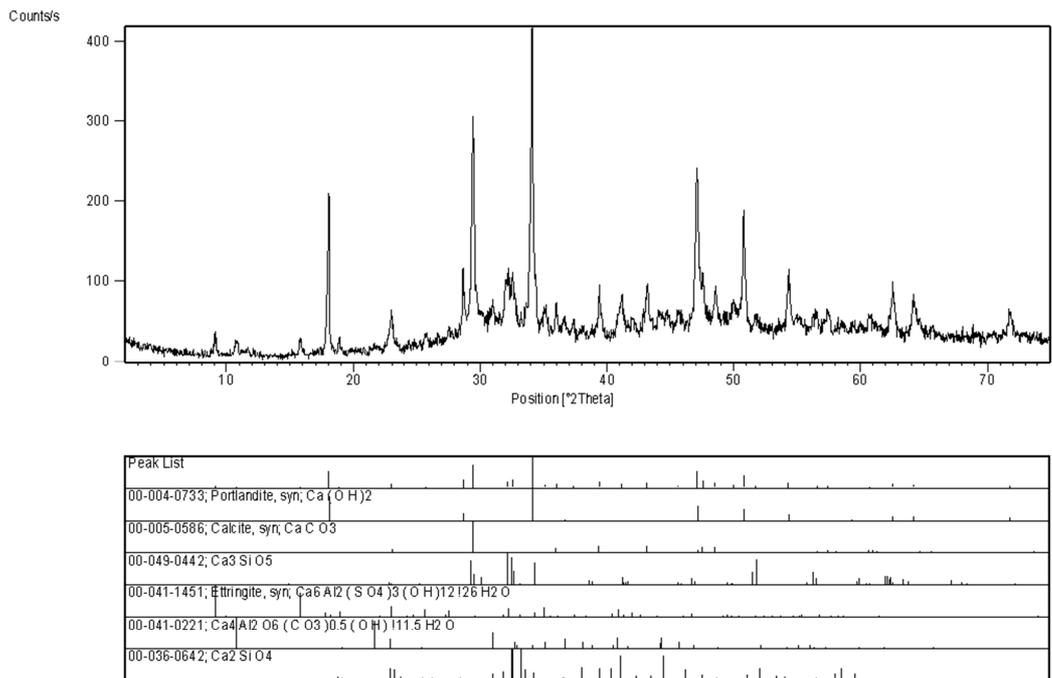


Figura 123. Difractograma correspondiente a Cemento I con 10% de sustitución de filler calizo a 28d

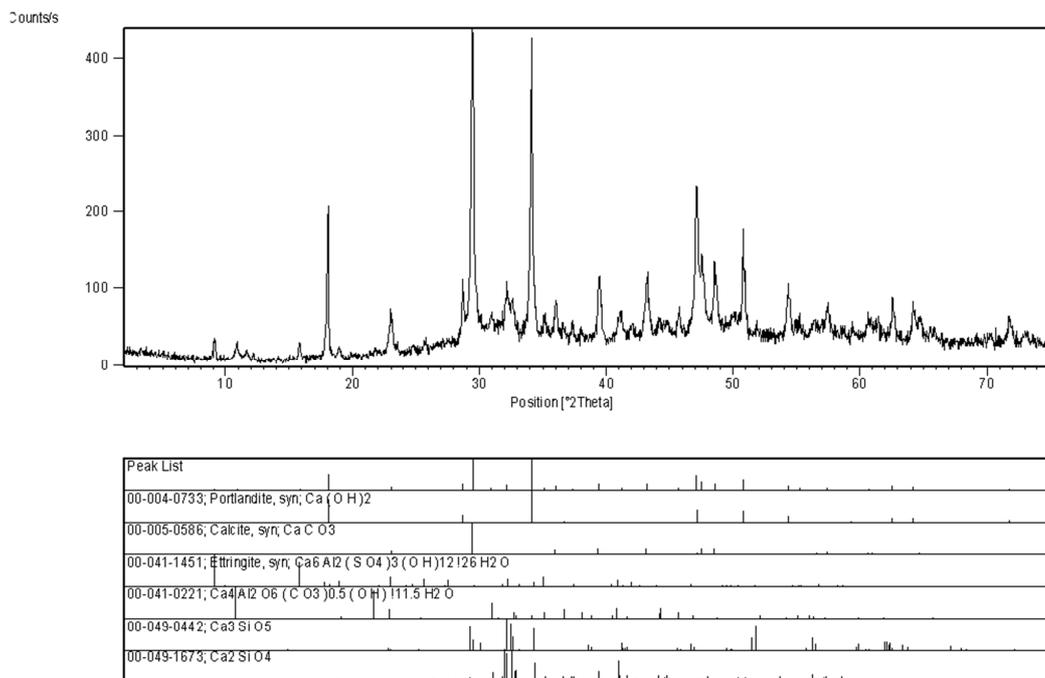


Figura 124. Difractograma correspondiente a Cemento I con 20% de sustitución de filler calizo a 28d

FASE MINERAL	Filler10%CI 7d	Filler20%CI 7d	Filler10%CI 28d	Filler20%CI 28d
Belita (Ca_2SiO_4)	•••	•••	••	••
Alita (Ca_3SiO_5)	••	••	•	•
Calcita (CaCO_3)	•••••	••••••	•••••	••••••
Cuarzo (SiO_2)	•			
Etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)	••	••	••	••
Hidróxido de semicarboaluminato cálcico hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	•	•	•	•
Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	••••	••••	••••	••••

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del material)

Tabla 50. Mineralogía de las muestras analizadas (CemI + Filler)

Las mezclas de cemento I y filler calizo presentan una mineralogía muy similar tras 7 y 28 días, así como para un 10 y 20% de contenido en filler calizo.

Estas mezclas están compuestas por calcita y portlandita acompañadas por alita, belita y etringita; existiendo fases minoritarias como el hidróxido de semicarboaluminato cálcico hidratado, además de cuarzo ocasional. Las mezclas con 20% de filler calizo contienen más calcita que las del 10%.

Durante el fraguado, al pasar de 7 a 28 días se observa un ligero cambio mineralógico dado como una leve disminución de la cantidad de alita y belita. Estas fases hidráulicas parecen consumirse durante el fraguado para generar CSH. El resto de los minerales no muestran cambios detectables.

➤ **SUSTITUCIÓN DE CEMENTO TIPO II A-M (V-L) 42,5R POR ESCORIA BLANCA**

✓ **Escoria blanca EB1**

Resistencias a compresión

Se determinaron las resistencias a compresión de las mezclas formuladas a 7 y 28 días para EB1-10%CI y EB1-20%CI. Los resultados se exponen en la Figura 125 y Tabla 51.

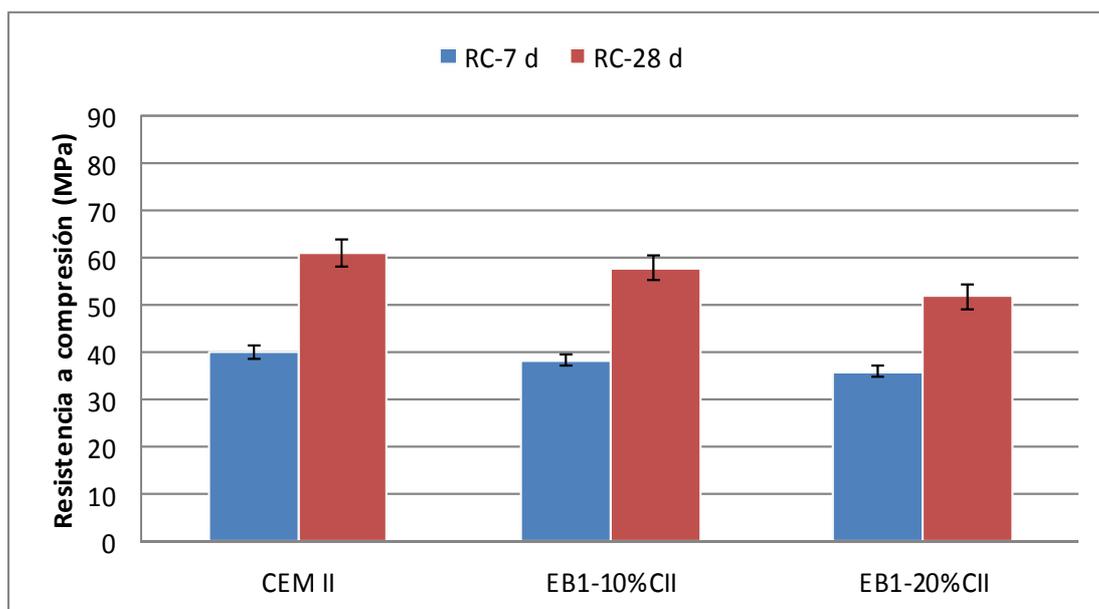


Figura 125. Resistencia a compresión mezclas CemII y EB1

	CEM II/A-M (V-L) 42,5 R	EB1-10%CII	EB1-20%CII
RC-7d MPa	40,06 [0,06]	38,41 [0,02]	35,87 [0,07]
RC-28d MPa	61,12 [0,04]	57,84 [0,03]	51,90 [0,04]

Tabla 51. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMII y EB1

Para el caso de sustituciones del 10% de Cemento II por EB1, las resistencias a compresión a 7 y 28 días se reducen respectivamente en un 4% y 11% con respecto a la pasta patrón (CemII).

En el caso de sustituciones del 20% por EB1, las resistencias a compresión a 7 días disminuyen en un 10%. A 28 días las resistencias disminuyen con respecto al patrón un 15%, cantidad inferior al porcentaje de sustitución. En cualquier caso, teniendo en cuenta el rango de dispersión cabe apuntar el mismo efecto filler evidenciado con sustituciones del 10%.

Análisis mineralógico

Se analizó la mineralogía a dos edades (7 y 28 días) y para sustituciones del 10% (EB1-10%CII) y 20% (EB1-20%CII) de cemento tipo II por escoria blanca EB1. Los difractogramas obtenidos (Figuras 126-131) permitieron identificar las fases minerales que se indican en la Tabla 52.

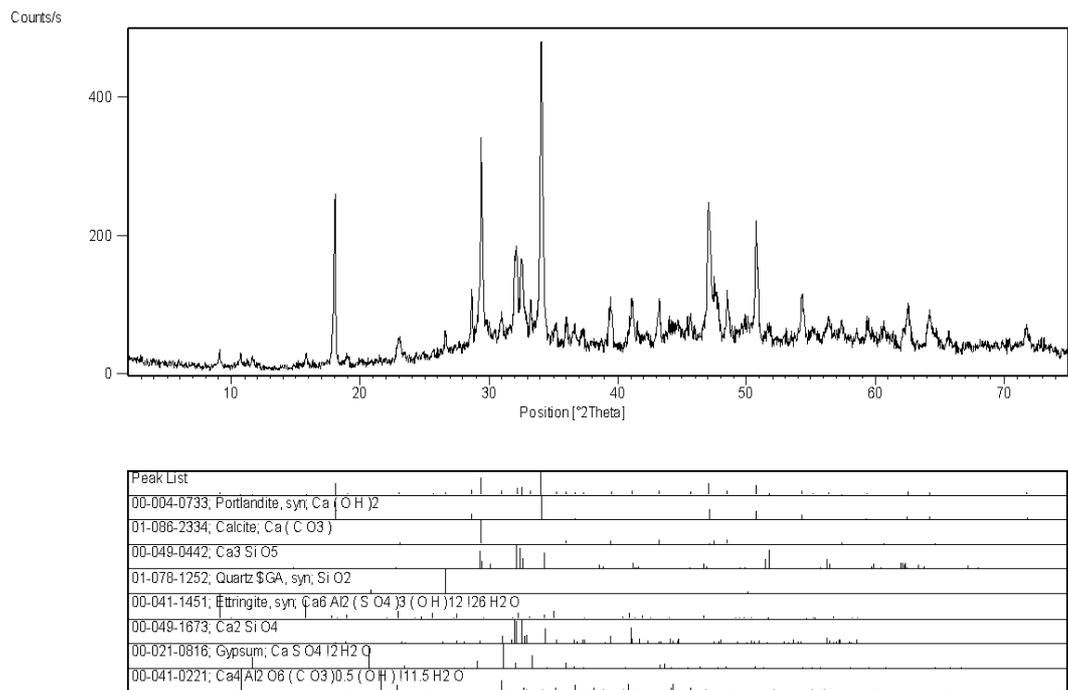


Figura 126. Difractograma correspondiente al Cemento tipo II a 7d

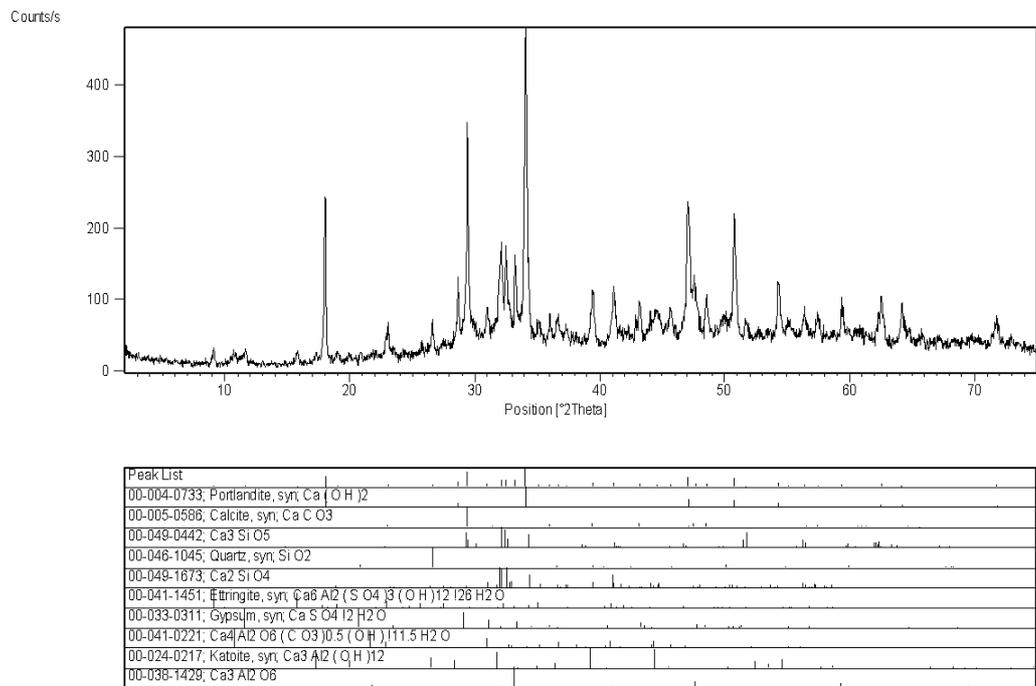


Figura 127. Difractograma correspondiente a EB1 con 10% de sustitución con Cemento tipo II a 7d

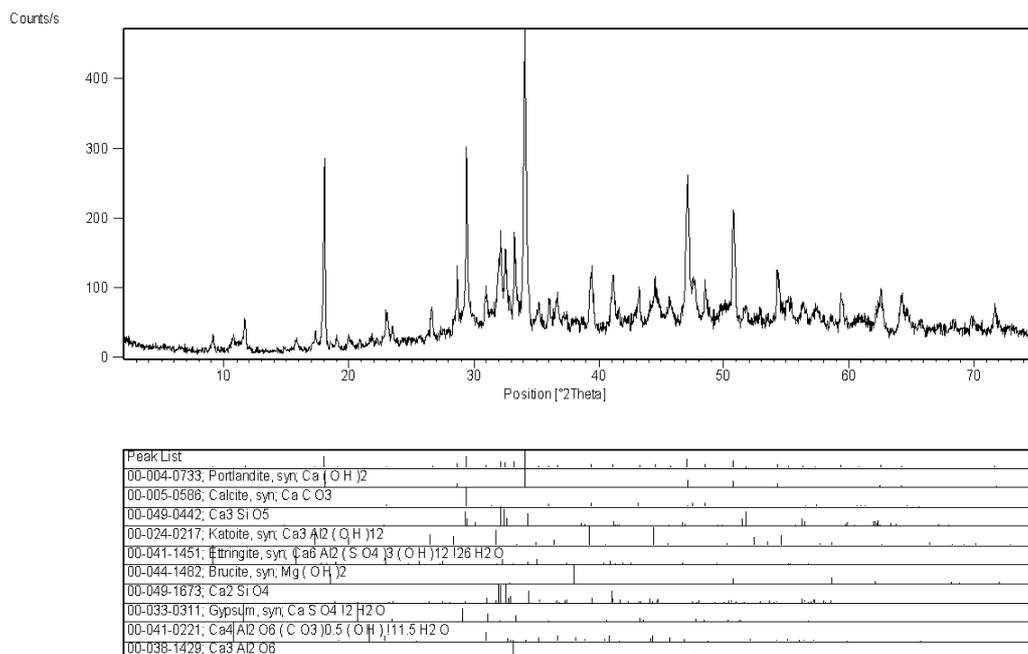


Figura 128. Difractograma correspondiente a EB1 con 20% de sustitución con Cemento tipo II a 7d

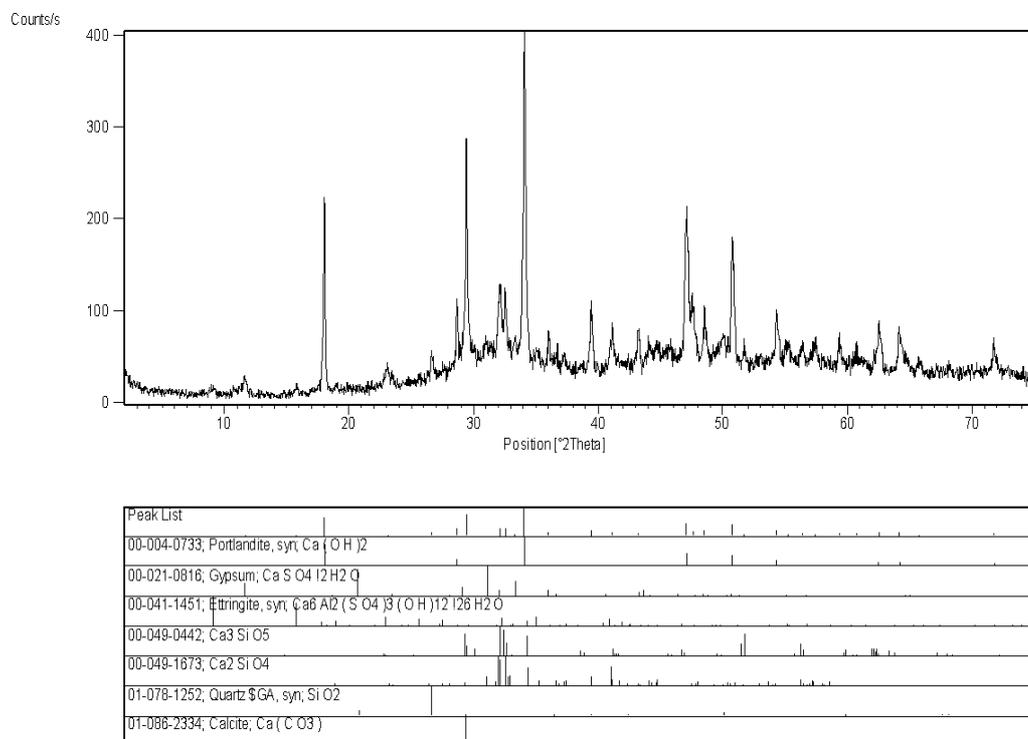


Figura 129. Difractograma correspondiente al Cemento tipo II a 28d

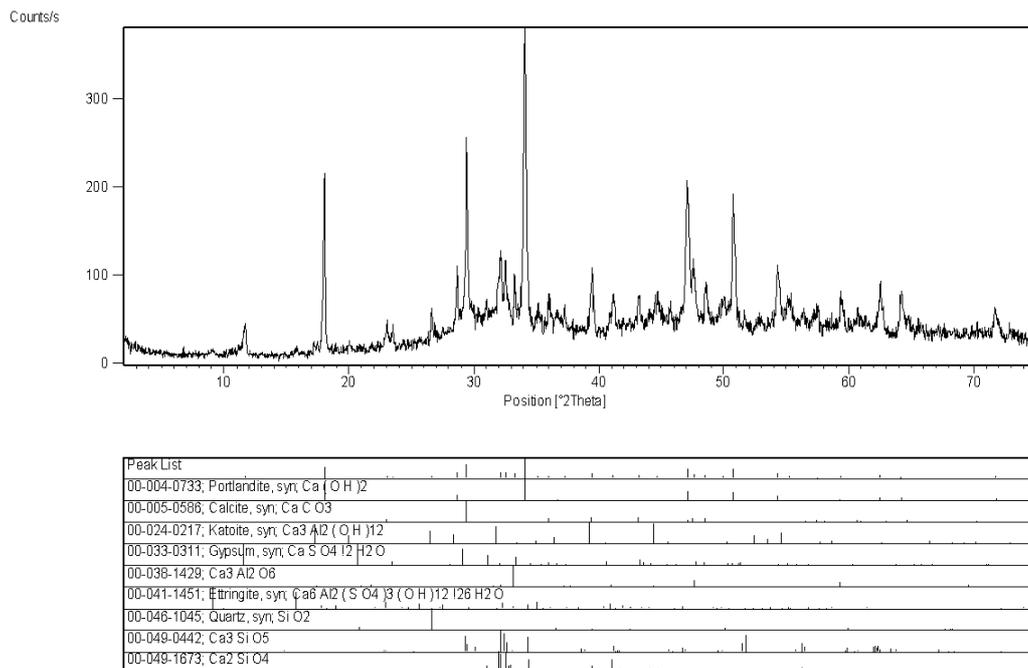


Figura 130. Difractograma correspondiente a EB1 con 10% de sustitución con Cemento tipo II a 28d

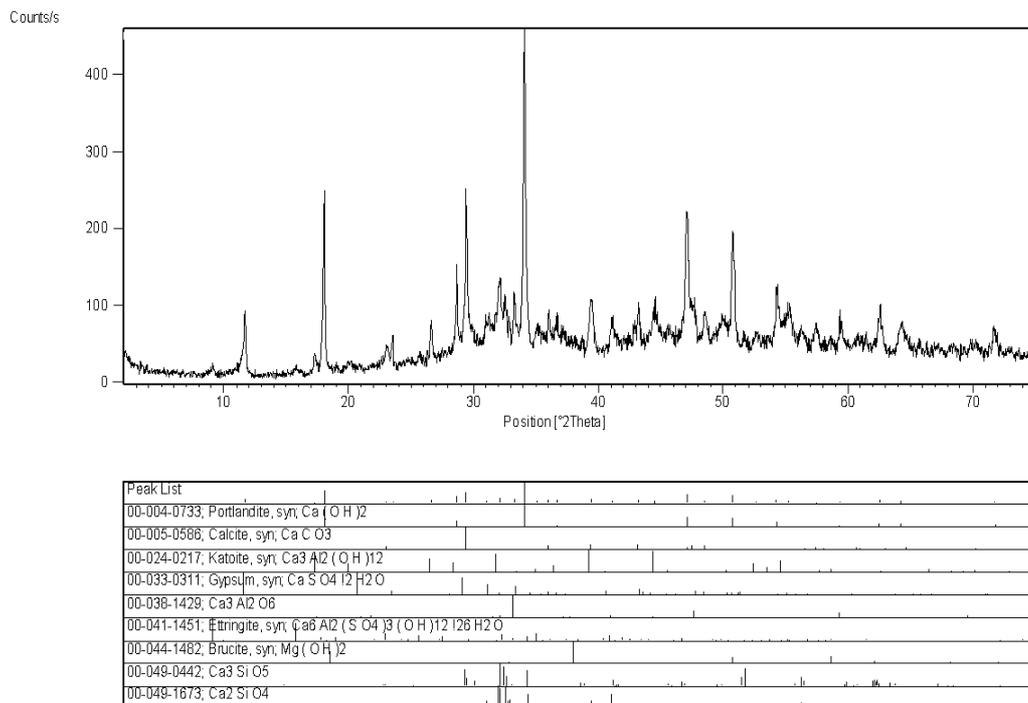


Figura 131. Difractograma correspondiente a EB1 con 20% de sustitución con Cemento tipo II a 28d

FASE MINERAL	CemII 7d	EB1-10%CII 7d	EB1-20%CII 7d	CemII 28d	EB1-10%CII 28d	EB1-20%CII 28d
Alita (Ca ₃ SiO ₅)	••	••	••	•	•	•
Aluminato tricálcico (Ca ₃ Al ₂ O ₆)		•	•		•↓	•↓
Belita (Ca ₂ SiO ₄)	•	•	•	•↓	•↓	•↓
Brucita (Mg(OH) ₂)			•			•
Calcita (CaCO ₃)	••	••	••	••	••	••
Cuarzo (SiO ₂)	•	•		•	•	
Etringita (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ *26H ₂ O)	•	•	•	•↓	•↓	•
Hidróxido de semicarboaluminato cálcico hidratado (Ca ₄ Al ₂ O ₆ (CO ₃) _{0,5} (OH)*11'5H ₂ O)	•	•	•	indicios		
Katoita (Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂)		•	••		•	••
Portlandita (Ca(OH) ₂)	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••
Yeso (CaSO ₄ 2H ₂ O)	•	•	••	•↓	•↓	••

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del material)

Tabla 52. Mineralogía de las muestras analizadas (CemII + EB1)

Se observa que al evolucionar el fraguado de 7 a 28 días en mezclas de CemII y EB1, disminuye la cantidad de portlandita, alita, belita, aluminato tricálcico, etringita y yeso. Desaparece el Hidróxido de semicarboaluminato cálcico hidratado. La calcita permanece inalterada, lo que sugiere que la portlandita reacciona con otros compuestos para formar gel CSH. Además de las fases identificadas, hay presencia de materia amorfa.

✓ **Escoria blanca EB2**

Resistencias a compresión

Se determinaron las resistencias a compresión de las mezclas formuladas a 7 y 28 días para EB2-10%CII y EB2-20%CII. Los resultados se exponen en la Figura 132 y Tabla 53.

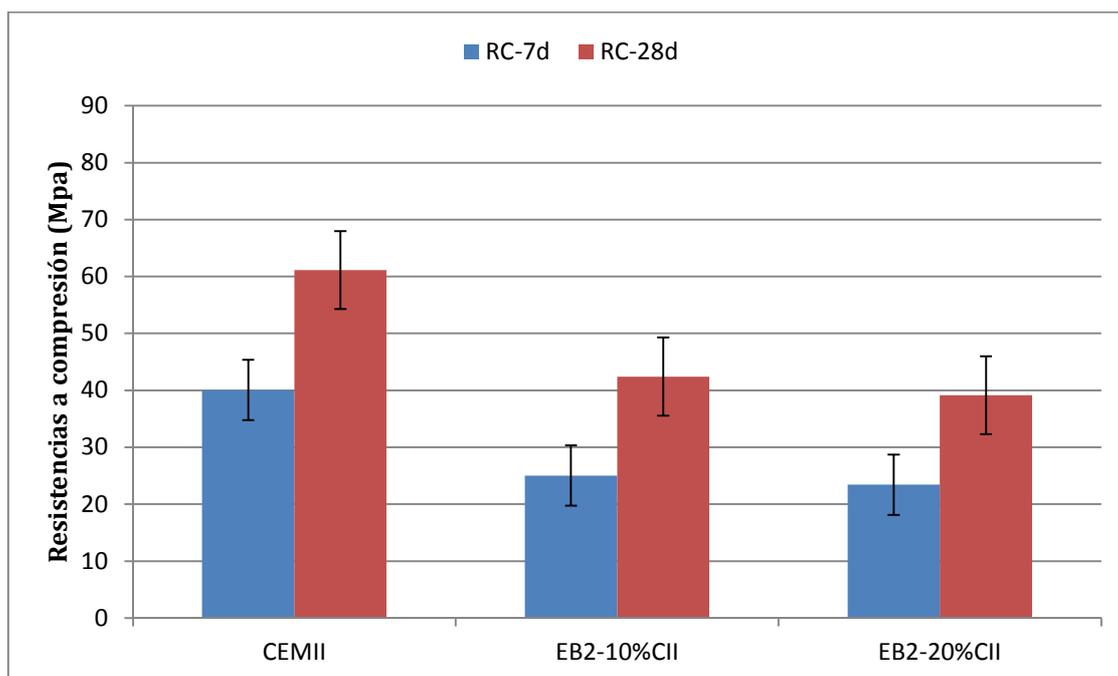


Figura 132. Resistencia a compresión mezclas CemII y EB2.

	CEM II/A-M (V-L) 42,5 R	EB2-10%CII	EB2-20%CII
RC-7d MPa	40,06 [0,08]	25,03 [0,1]	23,43 [0,06]
RC-28d MPa	61,12 [0,04]	42,42 [0,1]	39,13 [0,08]

Tabla 53. Resistencias a compresión (MPa) y coeficiente de variación para mezclas de CEMII y EB2

Los resultados mostrados en la Figura 127 indican que al sustituir escoria blanca EB2 por cemento tipo II las resistencias a compresión disminuyen, tanto más cuanto mayor sea el grado de sustitución.

Las pastas EB2-10%CII exhiben una reducción de las resistencias a compresión del 37% a 7 días y 30% a 28 días en comparación con las pastas de cemento II.

Las pastas EB2-20%CII, manifiestan una reducción del 41% a 7 días y 36% a 28 días en comparación con las pastas de cemento II.

Teniendo en cuenta las resistencias mecánicas a compresión del cemento II a 7 y 28 días de fraguado, se aprecia que tras 7 y 28 días éstas son homólogas a las del cemento I con un 10% de escoria blanca (EB1 o EB2). En el caso de añadir un 20% de escoria blanca (EB1 o EB2) al cemento I, las resistencias mecánicas a compresión y flexión son respectivamente un 20% y un 40% inferiores a las del cemento II.

Análisis mineralógico

Se analizó la mineralogía a dos edades (7 y 28 días) y para sustituciones del 10% (EB2-10%CII) y 20% (EB2-20%CII) de cemento tipo II por escoria blanca EB2. Los difractogramas obtenidos (Figuras 133-136) permitieron identificar las fases minerales que se indican en la Tabla 54.

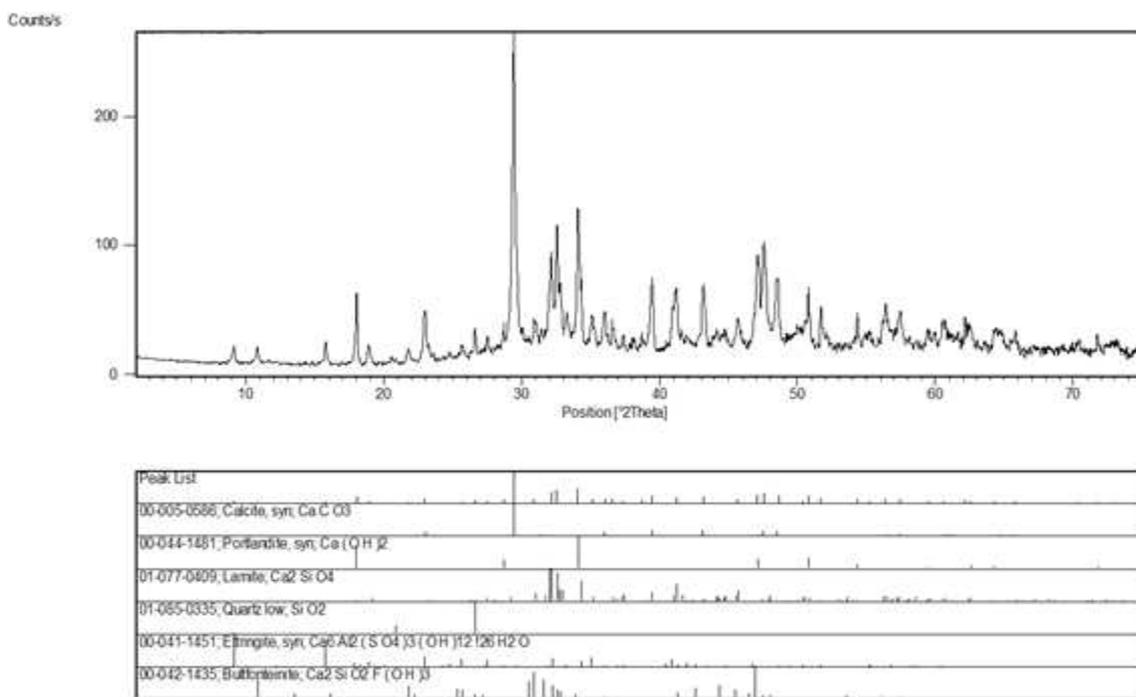


Figura 133. Difractograma correspondiente a EB2 con 10% de sustitución con Cemento tipo II a 7d

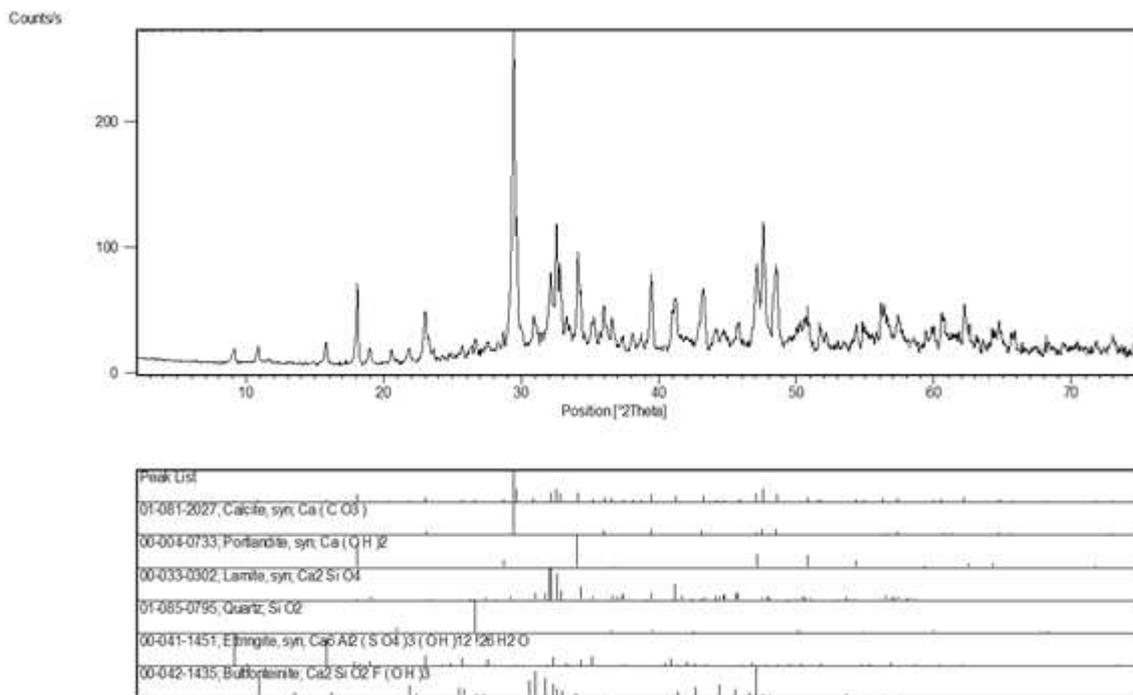


Figura 134. Difractograma correspondiente a EB2 con 20% de sustitución con Cemento tipo II a 7d

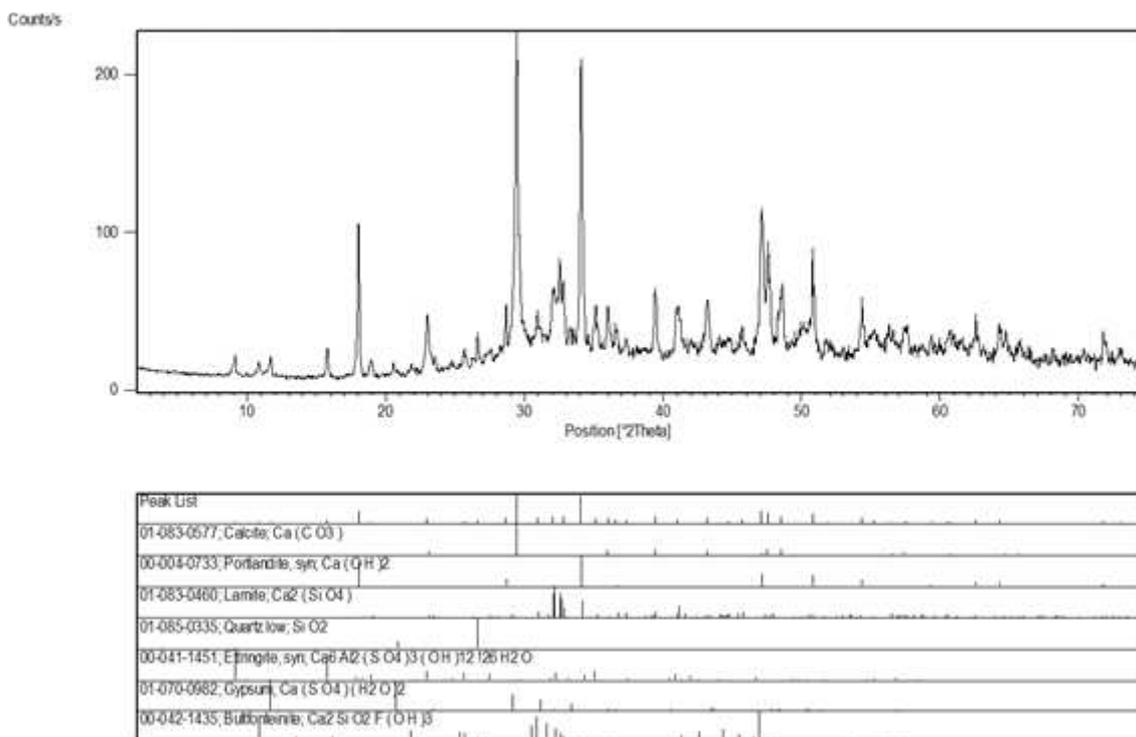


Figura 135. Difractograma correspondiente a EB2 con 10% de sustitución con Cemento tipo II a 28d

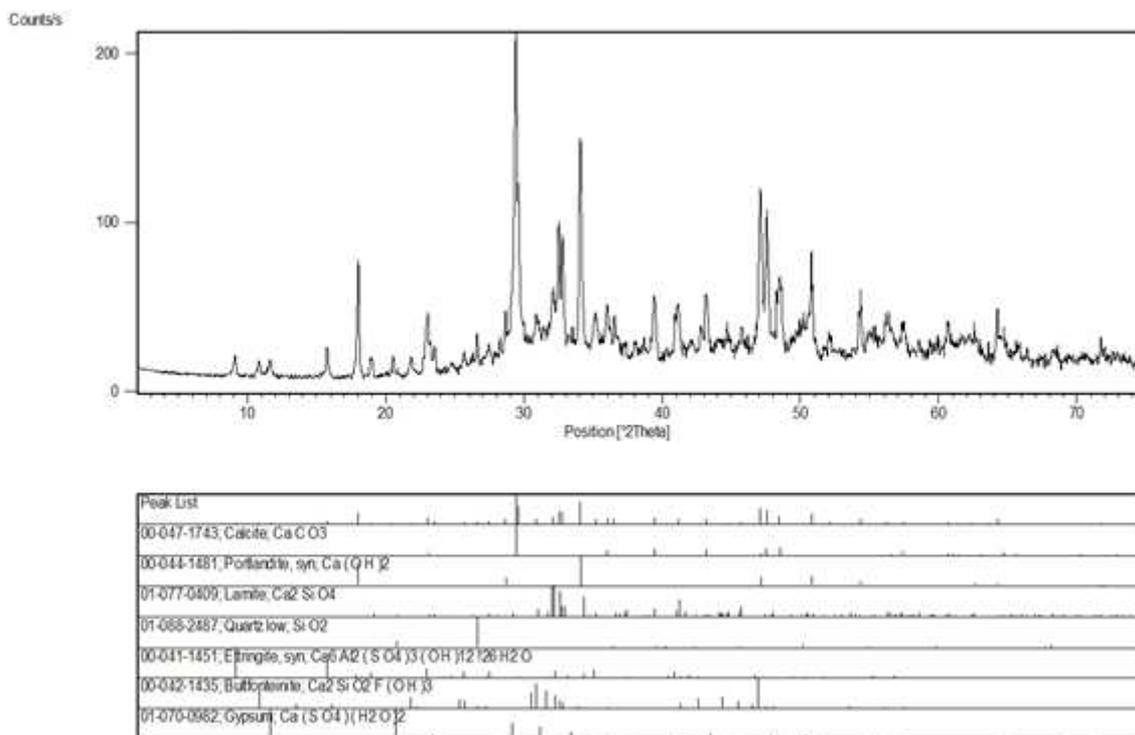


Figura 136. Difractograma correspondiente a EB2 con 20% de sustitución con Cemento tipo II a 28d

FASE MINERAL	EB2-10%CII 7d	EB2-10%CII 28d	EB2-20%CII 7d	EB2-20%CII 28d
Belita (Ca ₂ SiO ₄)	••	••	•••	•••
Bultfonteinita (Ca ₂ SiO ₂ F(OH) ₃)	•	•	•	•
Calcita (CaCO ₃)	•••••	•••••	•••••	•••••
Cuarzo (SiO ₂)	•	•	•	•
Etringita (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ *26H ₂ O)	•	•	•	•
Yeso (CaSO ₄ *2H ₂ O)		•		•
Portlandita (Ca(OH) ₂)	••	•••	••	•••

(Los puntos indican cualitativamente la abundancia relativa del material)

Tabla 54. Mineralogía de las muestras analizadas (CemII + EB2)

En esta ocasión, se observa que al evolucionar el fraguado de 7 a 28 días en mezclas de CemII y EB2, aumenta la cantidad de portlandita, y aumenta la de yeso. La calcita, (así como el resto de compuestos) permanece inalterada, lo que sugiere que la portlandita reacciona con otros compuestos para formar gel CSH. Además de las fases identificadas, hay presencia de materia amorfa.

5.4. MORTEROS DE CEMENTO ELABORADOS CON LFS

5.4.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y DOSIFICACIONES

Para el estudio del comportamiento de morteros de albañilería fabricados con escorias blancas, se estableció una dosificación patrón correspondiente a un mortero M7,5 [UNE-EN 998-2] sobre la base de la norma UNE EN 196-1, con una consistencia plástica de 175 ± 10 mm, al objeto de obtener un nivel de trabajabilidad aceptable, de acuerdo a los estándares para morteros de albañilería. La elaboración de los morteros se llevó a cabo con arreglo a las dosificaciones presentadas en la Tabla 55.

		PATRON (g)	LFS*-10% /Filler10%(g)	LFS*- 20% /Filler20% (g)
CEMENTO TIPO I 52,5R	Cemento	350	315	280
	Arena Caliza	3150	3150	3150
	LFS	0	35	70
	Total	3500	3500	3500
	Agua	472,5	472,5	472,5
CEMENTO TIPO II/ A-M (V-L) 42,5R	Cemento	350	315	280
	Arena Caliza	3150	3150	3150
	LFS	0	35	70
	Total	3500	3500	3500
	Agua	455	455	455

*EB1 o EB2 según corresponda en cada caso

Tabla 55. Dosificaciones de morteros elaborados con sustituciones del 10% y 20% de LFS o filler calizo

Por otro lado, la Tabla 56 recoge los procedimientos de caracterización de los morteros fabricados con escorias.

ENSAYO	NORMA
% agua para consistencia de 175 ± 10 mm	UNE EN 1015-3
Resistencias mecánicas (MPa)	UNE EN 1015-11
Densidad en fresco (gr/cm^3)	UNE EN 1015-6

Tabla 56. Procedimientos de caracterización de morteros fabricados con escoria

Los valores de las resistencias a compresión se determinaron de acuerdo a la norma UNE EN 196-1:2005. Por cada tipo de escoria, cemento y edad de rotura, se fabricaron 3 probetas prismáticas de $40 \times 40 \times 160$ mm, con el fin de determinar la resistencia a compresión a 7 y 28 días.

Una vez finalizado el tiempo de amasado (Figuras 137-140), se determinó la consistencia por medio de la mesa de sacudidas Norma UNE EN 1015-3:2000/A1:2007 (Figuras 141 y 142) y se dio comienzo al llenado de los trimoldes prismáticos. Este proceso se efectuó en dos capas, sometiendo cada una a 25 golpes de compactación.



Figura 137. Sistema de amasado de morteros



Figura 138. Trimolde para morteros



Figura 139. Compactadora



Figura 140. Trimolde con pasta mortero



Figura 141. Mesa de sacudidas



Figura 142. Medida de la consistencia con calibre

Las probetas se introdujeron en cámara húmeda a 90% de humedad relativa y 20°C de temperatura durante 24 horas. Tras este periodo de tiempo, las probetas se extrajeron del molde y se introdujeron en baños de agua a temperatura ambiente hasta la edad de rotura. Los ensayos de resistencia se efectuaron a 7, 28, y 45 días, al objeto de analizar la evolución de dicha propiedad con la edad de curado, en prensas automáticas de la marca Ibertest (Figura 143). Para cada tipo de mortero, se obtuvo un valor medio a partir de dos valores unitarios de resistencia a flexotracción y seis valores a compresión. A pesar de que los valores de resistencias a compresión continúan siendo, al igual que para el caso de las pastas de cemento, las más significativas, en el caso de los morteros, los valores referentes a la flexotracción pueden ser significativos, ofreciendo información acerca de la repetitividad y calidad del material y su experimento.

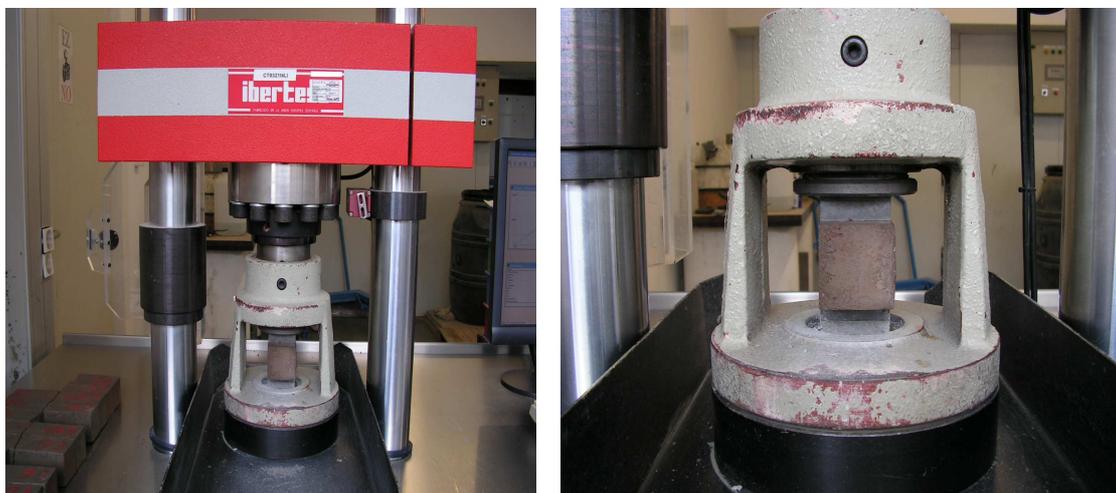


Figura 143. Prensa automática para la determinación de la resistencias a compresión

5.4.2. SUSTITUCIONES PARCIALES DE CEMENTO POR LFS

➤ SUSTITUCIÓN PARCIAL DE CEM I 52,5R POR LFS

✓ Escoria blanca EB1

Se prepararon y caracterizaron morteros en los que se sustituyó cemento I por la escoria blanca EB1 (Ruta 5) y por filler calizo en porcentajes del 10% y 20%. Las dosificaciones y la caracterización realizada se muestran en las Tablas 55 y 57 respectivamente:

	PATRON CI	Filler10% CI	Filler20% CI	EB1-10%CI	EB1-20%CI
DENSIDAD EN FRESCO (g/cm³)	2,183	2,190	2,174	2,168	2,184
CONSISTENCIA (mm)	175	179	174	178	191

Tabla 57. Caracterización de morteros con sustitución de CEMI por escoria blanca EB1 y filler calizo

La Figura 144 muestra la sección transversal del mortero EB1-10%CI tras su rotura a compresión. Los resultados de las resistencias a compresión, se muestran en la Figura 145 y, más en detalle, en la Tabla 58. Los resultados de flexotracción quedan reflejados en la Tabla 59.



Figura 144. Sección transversal de EB1-10%CI tras rotura a compresión

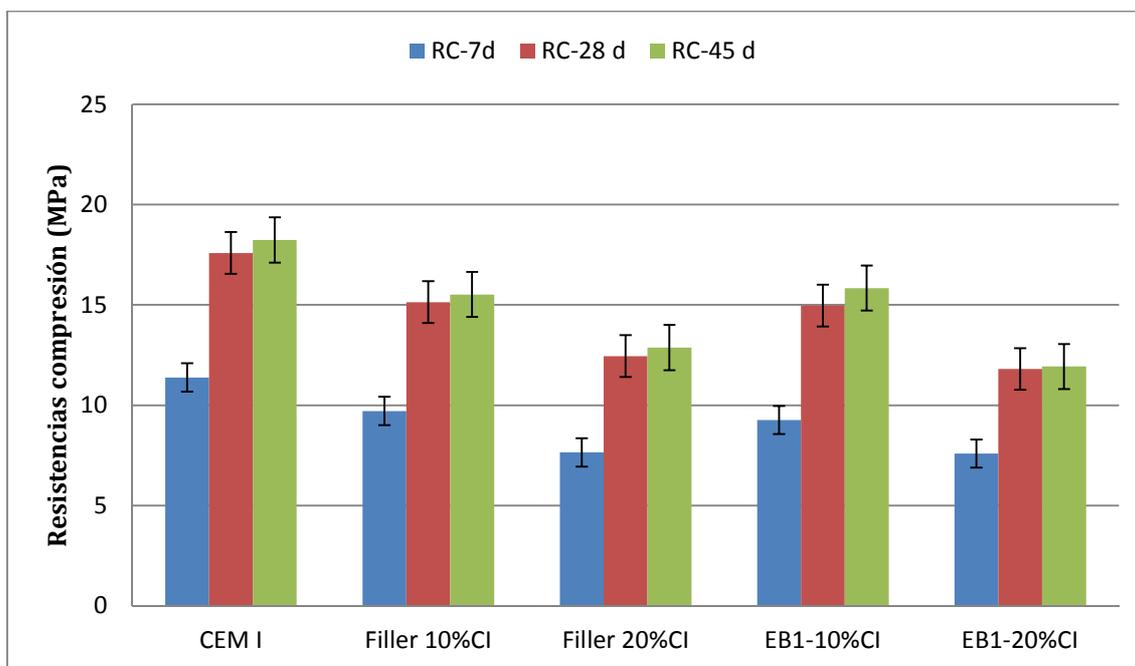


Figura 145. Resistencias mecánicas a compresión de morteros con sustitución de cemento tipo I por EB1 y filler calizo

	CEM I	Filler 10%CI	Filler 20%CI	EB1-10%CI	EB1-20%CI
RC-7d MPa	11,38 [0,02]	9,71 [0,02]	7,65 [0,04]	9,26 [0,02]	7,59 [0,02]
RC-28d MPa	17,59 [0,04]	15,14 [0,04]	12,45 [0,04]	14,97 [0,03]	11,81 [0,03]
RC-45d MPa	18,24 [0,01]	15,52 [0,04]	12,87 [0,06]	15,84 [0,04]	11,93 [0,03]

Tabla 58. Resistencias a compresión y coef. variación para morteros de CEM I, EB1 y Filler calizo

	CEM I	Filler 10%CI	Filler 20%CI	EB1-10%CI	EB1-20%CI
RF-7d MPa	2,98 [0,09]	2,85 [0,01]	2,41 [0,01]	2,55 [0,008]	2,36 [0,09]
RF-28d MPa	4,88 [0,07]	4,11 [0,05]	3,72 [0,01]	4,41 [0,09]	3,31 [0,06]
RF-45d MPa	5,35 [<0,1]	3,75 [<0,1]	3,44 [<0,1]	4,53 [<0,1]	3,82 [<0,1]

Tabla 59. Resistencias a flexo-tracción y coef. variación para morteros de CEM I, EB1 y Filler calizo

Los datos reflejados en la Tabla 58 y en la Figura 145 permiten establecer que, con respecto al mortero patrón sin sustitución de cemento, al añadir escoria blanca las resistencias a compresión disminuyen significativamente.

Para una sustitución del cemento del 10% por EB1 las resistencias caen desde un 19% a 7 días hasta un 15% a 28 días, lo que se asemeja a los valores obtenidos para el caso homólogo en pastas. Para la variante de una sustitución del 20% de cemento por escoria EB1 descienden un 33% tanto a 7 días como a 28 días, aproximadamente de la misma forma que en el caso de pastas de cemento. Esta bajada de resistencias se justifica a partir de los valores que ofrece la porosimetría de intrusión de mercurio (MIP), que arroja valores redondeados del 22%, 23% y 24%, para el CEM I, EB1-10%CI y EB1-20%CI respectivamente: a mayor porcentaje sustitución de escoria blanca, mayor porosidad. Evidentemente un aumento de porosidad está asociado con un mayor número de huecos en el material, lo que supone mayor número de puntos débiles y, en consecuencia, menor sección neta a las resistencias mecánicas.

Los resultados de flexotracción (Tabla 59), orientan sobre la variabilidad de la fabricación (metodología experimental) y prestaciones del material aquí diseñado. La baja variabilidad constatada validan los estudios abordados. Los valores del filler calizo o de la escoria blanca no presentan diferencias significativas.

Por otro lado, los resultados del principio y fin de fraguado, indican que los morteros con EB1 se retrasan con respecto al mortero patrón sin sustitución de cemento, siendo aceptable para una sustitución del 10% e inaceptable para el 20% de sustitución.

✓ **Escoria blanca EB2**

Una vez más, se prepararon y caracterizaron morteros en los que se sustituyó cemento I por escoria blanca EB2 en porcentajes del 10% y 20%. Las dosificaciones y la caracterización realizada se muestran en las Tablas 55 y 60 respectivamente.

	PATRON CI	Filler10% CI	Filler20% CI	EB2-10%CI	EB2-20%CI
DENSIDAD EN FRESCO (g/cm³)	2,183	2,190	2,174	2,138	2,144
CONSISTENCIA (mm)	175	179	174	178	177

Tabla 60. Dosificación de morteros con sustitución de CEMI por escoria blanca EB2 y filler calizo

La Figura 146 muestra la sección transversal del mortero EB2-10%CI tras su rotura a compresión. Los resultados de las resistencias a compresión se muestran en la Figura 147 y Tabla 61. Los resultados de flexotracción se muestran en la Tabla 62.



Figura 146. Sección transversal de EB2-10%CI tras rotura a compresión

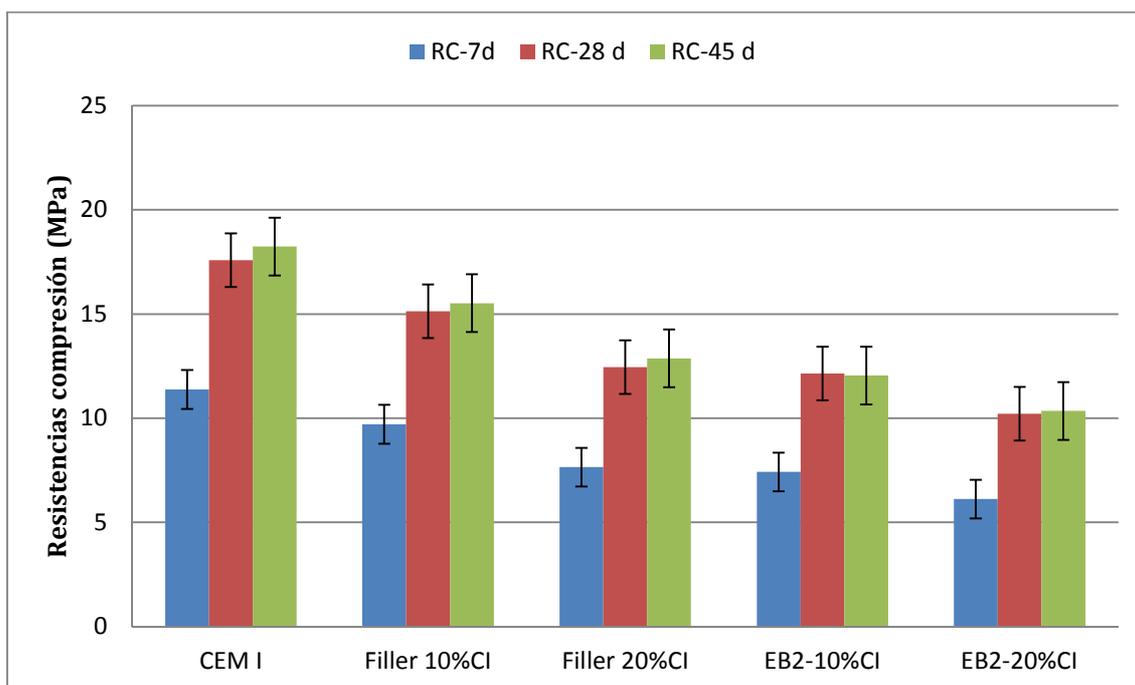


Figura 147. Resistencias mecánicas de morteros con sustitución de cemento tipo I por EB2 y filler calizo

	CEM I	Filler 10%CI	Filler 20%CI	EB2-10%CI	EB2-20%CI
RC-7d MPa	11,38 [0,02]	9,71 [0,02]	7,65 [0,04]	7,42 [0,02]	6,12 [0,01]
RC-28d MPa	17,59 [0,04]	15,14 [0,04]	12,45 [0,04]	12,15 [0,04]	10,22 [0,03]
RC-45d MPa	18,24 [0,01]	15,52 [0,04]	12,87 [0,06]	12,05 [0,02]	10,35 [0,0007]

Tabla 61. Resistencias a compresión y coef. variación para morteros de CEMI, EB2 y Filler calizo

	CEM I	Filler 10%CI	Filler 20%CI	EB2-10%CI	EB2-20%CI
RF-7d MPa	2,98 [0,09]	2,85 [0,01]	2,41 [0,01]	2,23 [0,05]	1,66 [0,1]
RF-28d MPa	4,88 [0,07]	4,11 [0,05]	3,72 [0,01]	3,67 [0,1]	2,90 [0,05]
RF-45d MPa	5,35 [<0,1]	3,75 [<0,1]	3,44 [<0,1]	3,49 [<0,1]	3,28 [<0,1]

Tabla 62. Resistencias a flexo-tracción coef. variación para morteros de CEMI, EB2 y Filler calizo.

Los datos reflejados en la Tabla 61 y la Figura 147 permiten establecer que, con respecto al mortero patrón sin sustitución de cemento, al añadir escoria blanca EB2 las resistencias mecánicas a compresión disminuyen significativamente de manera proporcional al grado de sustitución.

Para una sustitución del cemento del 10% por EB2 las resistencias caen desde un 35% a 7 días hasta un 31% a 28 días. Para el caso de una sustitución del 20% de cemento por escoria EB2 descienden desde 46% a 7 días hasta 42% a 90 días. Se evidencia una caída de resistencias porcentual con respecto al estudio de pastas (17% para el 10% de sustitución y 34% para el 20% de sustitución a 7 días).

En relación a estos valores, se pone de manifiesto para todos los casos - independientemente del tipo de escoria y de cemento- una caída porcentual de resistencias mayor a edades tempranas, que se recupera ligeramente a medida que pasa el tiempo. Si bien aplicado a estabilización de suelos, este hecho lo apuntaba ya en su Tesis Doctoral Vanesa Ortega [Ortega, 2011], donde concluía que la escoria blanca presenta una débil actividad cementante a edades tempranas, mejorando las propiedades de las mezclas (de suelos) con el tiempo. Los aumentos de resistencia a largo plazo se deben principalmente a reacciones de hidratación y carbonatación.

Por otro lado, aunque los resultados obtenidos en la Tesis del Doctor Ángel Rodríguez [Rodríguez, 2008], no son comparables con los obtenidos en el presente trabajo dado que los materiales de partida son diferentes (empleo de cemento tipo I 42,5R, aditivos y arena silíceo); resulta conveniente resaltar el hecho de que de las veintidós dosificaciones con diferentes porcentajes de sustitución de escoria blanca de tipología EB2 por cemento y arena -tanto por separado como conjuntamente- y con dosis de aditivos diferentes, ninguna de las cinco mezclas experimentales que superan los 7,5MPa de referencia superan un 30% de sustitución de cemento. Asimismo, ninguna de las sustituciones parciales únicamente con cemento por escoria blanca (30% y 40%) alcanza las resistencias demandadas. Atendiendo a estos resultados, parece correcto aceptar que en ausencia de aditivos y de arena silíceo, una sustitución de cemento por escoria blanca EB2 superior al 10% sea inapropiada, tal y como evidencian los resultados presentados en la tabla 61.

Los resultados de flexotracción (Tabla 62), indican una mayor variabilidad para la escoria blanca que para el filler calizo. No obstante lo cual, los datos presentados reflejan una variabilidad asumible.

Finalmente, de manera cualitativa podría apreciarse en el principio y fin de fraguado, cómo la escoria EB2 se adelanta con respecto al mortero patrón sin sustitución de cemento, siendo aceptable para una sustitución del 10%. En el caso de una sustitución del 20% el fraguado se retrasa en sus comienzos de forma inaceptable.

➤ **SUSTITUCIÓN PARCIAL DE CEM II/A-M (V-L) 42,5R POR LFS**

✓ **Escoria blanca EB1**

En este caso, se empleó escoria blanca EB1 (Ruta 5). El cemento de estos morteros fue sustituido en un 10% y un 20% por EB1. Se llevó a cabo el mismo

Capítulo 5

procedimiento con un filler calizo. Las dosificaciones y la caracterización realizada se muestran en las Tablas 55 y 63 respectivamente.

	PATRON CII	Filler10% CII	Filler20% CII	EB1- 10%CII	EB1- 20%CII
DENSIDAD EN FRESCO (g/cm³)	2,211	2,194	2,210	2,210	2,176
CONSISTENCIA (mm)	175	178	176	180	178

Tabla 63. Caracterización de morteros con sustitución de CEMII por escoria blanca EB1 y filler calizo

La Figura 148 y la Tabla 64 presentan las resistencias a compresión de los morteros confeccionados. La Tabla 65 refleja los resultados de flexotracción.

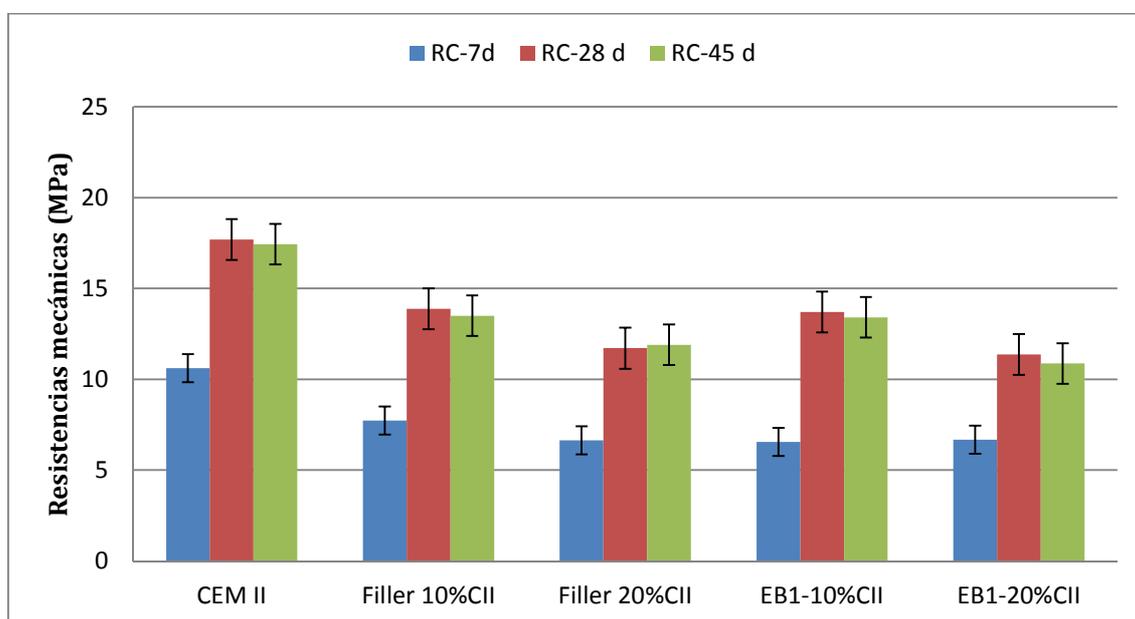


Figura 148. Resistencias mecánicas de morteros con sustitución de cemento tipo II por EB1 y filler calizo

	CEM II	Filler 10%CII	Filler 20%CII	EB1-10%CII	EB1-20%CII
RC-7d MPa	10,61 [0,06]	7,73 [0,02]	6,64 [0,03]	6,55 [0,08]	6,67 [0,03]
RC-28d MPa	17,69 [<0,1]	13,88 [0,02]	11,71 [0,04]	13,71 [0,02]	11,36 [0,04]
RC-45d MPa	17,43 [0,02]	13,5 [0,05]	11,9 [0,02]	13,41 [0,004]	10,87 [0,01]

Tabla 64. Resistencias a compresión y coef. variación para morteros de CEMII, EB1 y Filler calizo

	CEM II	Filler 10%CII	Filler 20%CII	EB1-10%CII	EB1-20%CII
RF-7d MPa	2,60 [0,07]	2,12 [0,01]	1,92 [0,02]	2,17 [0,02]	1,74 [0,02]
RF-28d MPa	4,29 [0,04]	3,35 [0,02]	3,34 [<0,1]	3,69 [0,09]	2,94 [<0,1]
RF-45d MPa	5,05 [0,003]	3,53 [<0,1]	3,11 [<0,1]	3,52 [<0,1]	2,71 [<0,1]

Tabla 65. Resistencias a flexo-tracción y coef. variación para morteros de CEMII, EB1 y Filler calizo

Los datos reflejados permiten establecer que, con respecto al mortero patrón sin sustitución de cemento, el mortero con EB1 disminuye drásticamente las resistencias a compresión (38% a 7 días y 22% a 28 días para un 10% de sustitución y un 37% a 7 días y 36% a 28 días para un 20% de sustitución), de manera proporcional al porcentaje de sustitución desde edades tempranas.

Por otro lado, se advierte una ligera caída de resistencias en el CEM II a 45 días; este hecho resulta un tanto singular, pues la tendencia esperada en base a la experiencia sería un aumento de resistencias a medida que el tiempo avanza. Este hecho puede justificarse en tanto que, con el objetivo industrial que se persigue en la presente Tesis Doctoral, se externalizaron algunas de las tareas realizadas, asumiendo con ello riesgos ajenos e imponderables, así como la ausencia de un control exhaustivo de todos los detalles.

Los resultados de las resistencias a flexotracción (Tabla 65) indican una variabilidad aceptable en todos los casos. Además, las diferencias de variabilidad entre el filler calizo y la escoria blanca EB1 no son significativas.

Igualmente en este caso, y de manera cualitativa, podría apreciarse un cierto retardo en el fraguado de las pastas de mortero.

Llegados a este punto, y en base a los valores de resistencias obtenidos en pastas de cemento y en morteros para escorias de ambas tipologías, se advierte que el comportamiento en pastas y morteros no siempre es análogo en unos y otros casos.

Este hecho no debe alarmar, ya que por todos es conocido que el uso de las pastas de cemento no es de uso habitual y no constituye una base fiable para la determinación de las resistencias ni extrapolable a nivel de morteros. Esto es así en tanto que existen en las pastas, multitud de granos poco controlados y no reaccionados a diferencia de lo que ocurre con los morteros. No obstante, las pastas de cemento impulsaron el empleo de las escorias blancas en la presente Tesis Doctoral, a partir de las tendencias evidenciadas.

✓ **Escoria blanca EB2**

Llegados a este punto de la experimentación, la reproducción del último escenario correspondiente a CemII + EB2, resultaría posiblemente innecesario. Razón de peso para ello, es la abundante literatura y referencias existentes en lo que a esta tipología de escoria se refiere [Lima, 1999] [Losañez, 2005] [Manso, 2005] [Papayianni y Anastasiou, 2006] [Rodríguez et al., 2009] [Papayianni y Anastasiou,

2012], así como la tendencia de la drástica caída de resistencias evidenciada en las pastas correspondientes.

Por otro lado, su comportamiento al combinarse con un CemI 52,5 R, es adecuado y cumple con holgura los requisitos exigidos para el mortero de referencia M7,5 a 28 días (12,15MPa para un 10% de sustitución y 10,22MPa para un 20% de sustitución). Por ello, cabría pensar que no existirán inconvenientes a la hora de hacerlo también con el CemII/A-M (V-L) 42,5 R, si bien las resistencias tanto a compresión como a flexotracción se verían reducidas respecto al empleo del primero, en torno a un 30%-36% en función del grado de sustitución (10% o 20% respectivamente), tal y como indican las tendencias de las pastas de cemento elaboradas. En este sentido habría que prestar especial atención a sustituciones superiores al 10% de EB2 con CEMII, pues su reducción de resistencias podría no cumplir los requisitos exigidos para el mortero de referencia mencionado ($\approx 6,54$ MPa para un 20% de sustitución teniendo en cuenta las tendencias evidenciadas en las pastas de cemento). Esta hipótesis sería conveniente verificarla experimentalmente en líneas de investigación futuras (Capítulo 7).

5.5. CONCLUSIONES RELATIVAS A LA ELABORACIÓN DE PASTAS Y MORTEROS CON LFS

La sustitución parcial de cemento por escorias blancas en las pastas de cemento conlleva las siguientes conclusiones:

- ✓ Las resistencias a compresión de las pastas de cemento elaboradas con escoria blanca, (independientemente del tipo de escoria y de cemento) disminuyen tanto más cuanto mayor sea el grado de sustitución.

Los datos anteriores revelan que, si bien la escoria blanca manifiesta cierta hidraulicidad, ésta afecta a las resistencias mecánicas sólo a edades tempranas y para un grado de sustitución inferior al 20%.

- ✓ La comparación de resistencias a compresión obtenidas con sustituciones de escoria del 10% por Cemento tipo I y Cemento tipo II, abren una puerta al empleo de escoria blanca como adición de bajo coste al Cemento tipo I para obtener Cemento tipo II, tal y como muestra la Figura 149.

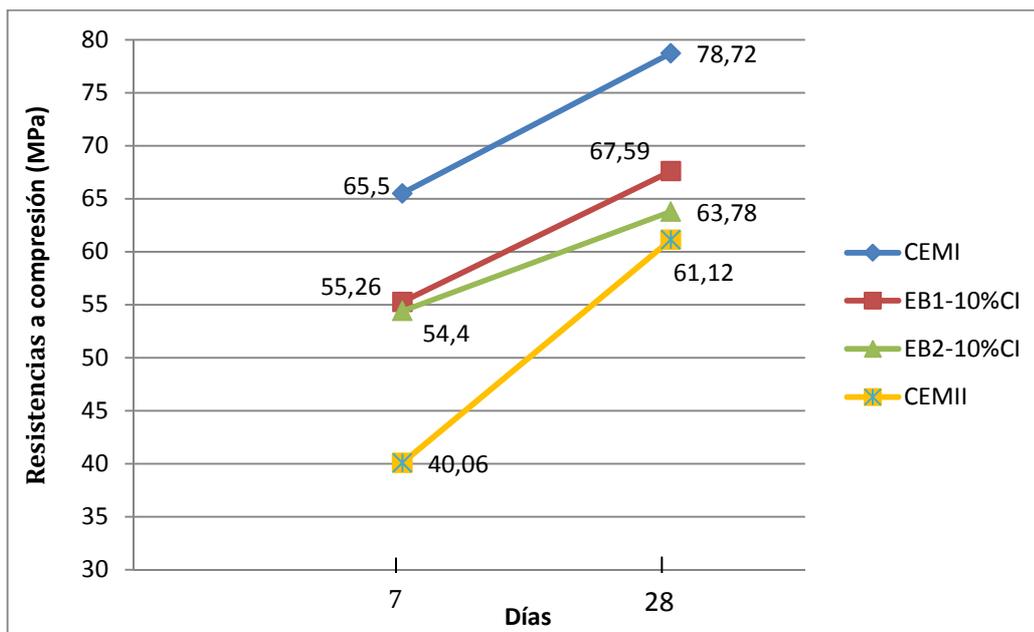


Figura 149. Comparación de resistencias de pastas de cemento tipo I con LFS para alcanzar las prestaciones de un cemento tipo II

- ✓ De forma general, las mineralogías de las mezclas de cementos con escorias blancas revelan que, además de las fases típicas del cemento, aparecen aluminatos tricálcicos, katoita, periclasa y otros compuestos hidratados típicos inducidos por la incorporación de las LFS. La presencia de estas fases son proporcionales a la cantidad de escoria añadida.

La sustitución parcial de cemento por escorias blancas en los morteros de albañilería conlleva las siguientes conclusiones:

- ✓ Las resistencias a compresión de los morteros de cemento elaborados con escoria blanca, (independientemente del tipo de escoria y de cemento) disminuyen tanto más cuanto mayor sea el grado de sustitución. Los datos de porosimetría obtenidos justificaran en parte estos descensos (Capítulo 6).
- ✓ En el caso de adiciones inferiores al 20% de escoria blanca EB1, éstas pueden aportar cierta hidraulicidad a edades tempranas y medias, manifestando mayores resistencias a compresión que la aportada por una adición inerte (filler), debiéndose este hecho en gran parte a la elevada cantidad de aluminatos que posee EB1.

- ✓ Para el caso de las escorias EB2, este aumento de resistencias no es tan acusado, debido a su escasa cantidad de alúmina de origen.
- ✓ Los resultados de las resistencias a compresión asociadas al filler calizo en Cementos tipo II, indican que en el caso de adiciones inferiores al 20% de escoria blanca EB1, éstas consiguen para todas las edades mejores resultados. De esta forma, morteros de cemento tipo I con sustituciones parciales del mismo por una adición de bajo coste como EB1, logran mejores resistencias mecánicas a compresión que morteros de Cemento tipo II con fillers calizos.
- ✓ Los resultados de las resistencias a flexotracción se configuran como un parámetro de control de la variabilidad del método experimental empleado (fabricación y ensayo) y de las prestaciones (fundamentalmente mecánicas) del material aquí diseñado. La baja variabilidad constatada validan los estudios abordados.
- ✓ De cara a que en un futuro se contemple la adición de escorias blancas como incluida en la RC-08 [RC-08. Instrucción para la recepción de cementos] de adición activa al Clinker, el valor que establece la norma ASTM C618-03 y EN 450-1:2005 para cenizas volantes como umbral mínimo de resistencias a compresión, sea el 75% del patrón toma sin duda cierta relevancia.
- ✓ La conclusión anterior puede obedecer al hecho de que la EB1 posee una cantidad de aluminatos mayor que la EB2, lo que genera un incremento de resistencias. En detrimento de lo anterior, EB1 presenta una mayor expansividad, tal y como se demostraba en el Capítulo 4 de la presente Tesis Doctoral.
- ✓ Esta expansividad podría contrarrestar o incluso eliminar los efectos nocivos de la retracción propia de las superficies de los morteros.
- ✓ Como consecuencia, la durabilidad de los morteros con sustituciones parciales de Cemento por EB1, será crítica para su uso futuro en morteros de albañilería. Esta cuestión será tratada en el Capítulo 6.

DURABILIDAD DE LOS MORTEROS ELABORADOS CON ESCORIAS BLANCAS

6

- 6.1. Introducción
- 6.2. Retracción de morteros con LFS
- 6.3. Capacidad de eflorecer de morteros con LFS
- 6.4. Durabilidad ante ciclos de humedad-sequedad
- 6.5. Conclusiones relativas a la durabilidad

6.1. INTRODUCCIÓN

Según la Instrucción Española de Hormigón Estructural (EHE-08) el término “durabilidad” es la *“Capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y solicitaciones consideradas en el análisis estructural”*.

Cuando el medio ambiente es muy agresivo, ya sea ácido o básico [Shi, 2000] [Cao et al, 2001] [Chang, 2005], o en presencia de sulfatos [Metha, 2000] [Roziere et al, 2009] [Manso et al., 2011] los morteros que contienen escoria blanca pueden presentar alteraciones en su integridad producida por ataques físico-químicos externos.

Cada mortero requiere un grado de durabilidad dependiendo de las propiedades exigidas y la exposición ambiental. El periodo de vida útil de un mortero es función de los componentes, la interacción entre los mismos, la dosificación o el lugar de emplazamiento entre otros.

Para la evaluación de la durabilidad de un material pétreo, con el fin de predecir su comportamiento una vez puesto en obra, además del estudio de las características, se debe realizar una simulación de las condiciones ambientales a las que va a estar sometido. Básicamente se trata de someter a los materiales objeto de estudio a unas determinadas condiciones externas (temperatura, humedad relativa, contacto con disoluciones salinas, atmósfera con gases,... etc.) para evaluar el efecto que se produce en los mismos (integridad y propiedades) comparándolos con morteros patrón o de referencia.

Para la realización de los ensayos más adecuados es de gran importancia tener en cuenta tanto la ubicación del material, como las condiciones ambientales que va a soportar o los aspectos relacionados con su colocación. En definitiva, la condición a exigir a los materiales y componentes constructivos consiste en cumplir el cometido para el cual son destinados, durante un determinado periodo de tiempo.

En este capítulo, se estudia el comportamiento de matrices de morteros con sustituciones parciales del 10% y 20% de escoria blanca en comparación con un mortero patrón, de naturaleza caliza, ante su exposición a determinadas acciones. Teniendo en cuenta el uso al que va destinado este producto (morteros para fábricas, tal y como se apuntaba en el Capítulo 2 de la presente Tesis Doctoral), se aborda un conjunto de ensayos en los que se estudia el comportamiento de los morteros frente a condiciones físicas externas (retracción de los morteros en estado endurecido, eflorescencias, y ciclos de humedad sequedad), con el fin de evaluar la estabilidad e integridad de los morteros con escoria blanca con relación al mortero de referencia.

La investigación relativa a los aspectos de durabilidad se acometió en todos los casos, utilizando morteros elaborados con EB1, con porcentajes parciales de sustitución de cemento tipo I (CEM I 52,5R) del 10% y el 20%, según las dosificaciones recogidas en la Tabla 55 (Capítulo 5). No ocurre igual para el caso del ensayo de retracción, donde se emplean tanto EB1 como EB2, únicamente con el 10% de sustitución parcial de cemento, considerado como el óptimo, dado que no existen datos relativos a este ensayo con escorias blancas.

La justificación al párrafo anterior reside en el hecho de que de los ensayos de durabilidad (excepto el ensayo de retracción), abordados en la presente Tesis Doctoral, han sido estudiados previamente con la tipología de escorias correspondiente a EB2 [Manso et al, 2011], por lo que estos resultados resultan extrapolables.

El empleo exclusivo del CEM I 52,5R (dejando aparte el CEM II/A-M (V-L) 42,5 R), se atribuye a la idea de que, a la hora de la fabricación de morteros con LFS, se acepta únicamente el CEM I 52,5 R, entendiéndose que este cemento posee una

mayor pureza en lo que a composición se refiere y, por tanto, ofrece menores posibilidades de fallos en lo que a términos de durabilidad aplica.

6.2. RETRACCION DE MORTEROS CON LFS

Por todos es sabido en el ámbito de la construcción, que los morteros sufren una cierta retracción. De forma general, se acepta como contracción límite en morteros con prestaciones murales un valor de 0,5 mm/m.

Como se ha demostrado en capítulos anteriores de la presente investigación, la escoria blanca produce una cierta expansividad, mayor o menor en función de la tipología de escorias.

La idea de que esta expansividad pueda contrarrestar o incluso eliminar los efectos nocivos de la retracción propia de las superficies de los morteros, ha sido previamente citada por otros autores [Rodríguez et al., 2009] [Manso et al., 2011], y llevada a la práctica en esta Tesis Doctoral.

6.2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental [Hormigones y morteros sin retracción, 1985] [Fernández-Jiménez y Palomo, 2009] para la determinación de la retracción de los morteros endurecidos, elaborados con cemento Portland y sustituciones parciales de éste con escorias blancas EB1 y EB2, se fundamentó en lo establecido en las normas ASTM C596-07 y ASTM C490-93, con alguna ligera modificación.

Para este ensayo, se fabricaron 4 barras prismáticas de 25 x 25 x 285 mm³ por cada uno de los morteros objeto de estudio: EB2-10%CI, EB1-10%CI, PATRON CI.

Las probetas se mantuvieron en los moldes (Figura 150) durante las 48 primeras horas de curado en cámara húmeda a 20±1°C y con una humedad relativa superior al 90%.

Transcurridos los dos primeros días, se retiraron las probetas de los respectivos moldes, sumergiéndolas en agua durante la totalidad del tiempo del ensayo (desviación respecto a la norma), con el objetivo de acelerar y acentuar al máximo posible el proceso de expansión o retracción de los morteros, si lo hubiere.

Para cada medida, se extrajeron las muestras de los baños, secándolas superficialmente con un paño, procediendo, inmediatamente, a realizar la medida

de la longitud de cada barra. Las lecturas de cada barra se efectuaron mediante el uso de un reloj comparador (Figura 151), calibrando éste con una barra metálica patrón antes de cada serie de medidas.

El seguimiento del ensayo se prolongó durante 125 días hasta garantizar el máximo de retracción o expansión para cada tipo de mortero. Durante los primeros 90 días se registraron lecturas diarias, disminuyendo la frecuencia de registro (una medida por semana) según disminuía la pendiente de la curva de retracción.



Figura 150. Curado de probetas de 25x25x285mm³ [Vegas, 2009]



Figura 151. Dispositivo de medida de la retracción [Vegas, 2009]

6.2.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La evolución de la variación dimensional para los morteros de cemento con un 10% de sustitución parcial de cemento por escorias blancas EB1 y EB2 se ilustra en la Figura 152.

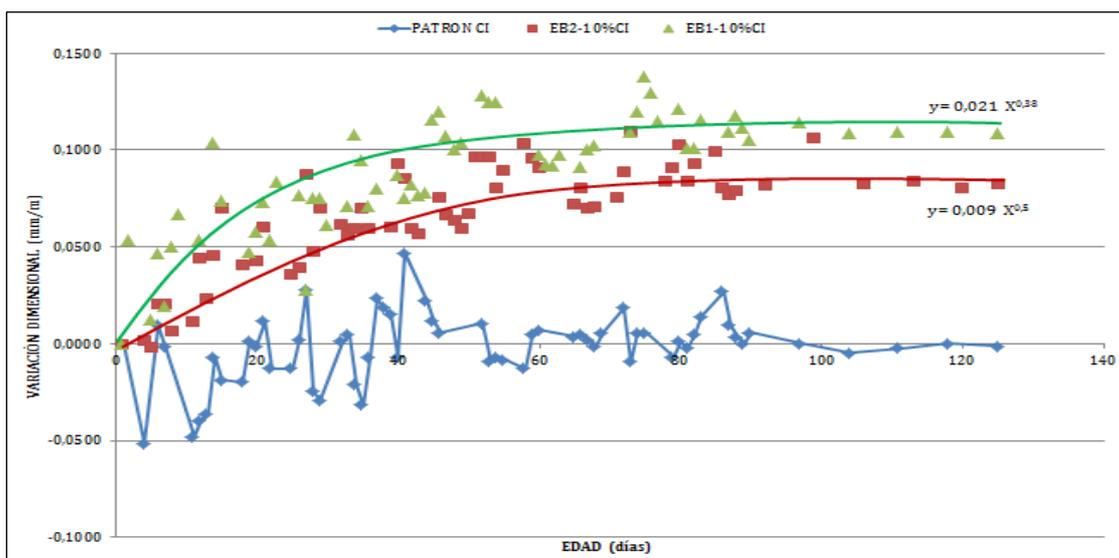


Figura 152. Variación dimensional de morteros de cemento con sustituciones parciales de escorias blancas

Se observa que el mortero resulta ser expansivo con la incorporación de escoria. Tras 28 días de inmersión, la variación dimensional del patrón es nula. Cuando se incorpora escoria blanca EB2, el valor de expansión puede estimarse (ajustado a la curva potencial indicada) en 0,090mm/m. En cambio, en el caso de la incorporación de la EB1, el valor podría estimarse en 0,050mm/m. Por lo tanto, ambas adiciones de LFS conllevan mayores expansiones frente a la, prácticamente nula, del cemento patrón.

Se evidencia, asimismo, que la pendiente de las respectivas curvas ajustadas a funciones potenciales (mezclas EB1-10%CI y EB2-10%CI) resultan mayores que la relativa al mortero patrón. A partir de los 75 días (aproximadamente) la expansión se estabiliza, según una asíntota horizontal, a los valores respectivos de 0,120 y 0,080 mm/m para EB1 y EB2. Tendiendo, por otro lado, a cero a tiempo infinito en el caso del mortero de referencia.

La mayor expansión exhibida por aquellos morteros que incorporan escorias blancas, se puede explicar por la formación de compuestos hidratados y carbonatados a partir de algunos componentes de la escoria, compuestos cuya formación, tal como se ha comentado en los anteriores capítulos de esta Tesis, supone, en muchos casos, un aumento de volumen muy importante con relación al volumen inicial de los componentes que se hidratan y carbonatan.

En este contexto, y obtenido un valor medio de expansión de 0,100mm/m para las LFS (Figura 152), esta propiedad podría compensar, parcialmente, la retracción por secado de los morteros [Fernandez-Jiménez y Palomo, 2009], esperable en valores del orden de 0,5 mm/m.

6.3. CAPACIDAD DE EFLORECER DE MORTEROS CON LFS

Cuando una disolución entra en el interior del sistema poroso en un material, por ejemplo por capilaridad, a partir de la misma pueden precipitar fases minerales salinas cuya cristalización genera una determinada presión. La variación cíclica de disolución/precipitación de estas sales, debida a la variación de las condiciones de temperatura y humedad relativa, constituye uno de los procesos de deterioro más importantes en los materiales pétreos.

La alteración sufrida por el material implica tanto alteración estética (aparición de eflorescencias), como disminución de propiedades mecánicas (pérdida de cohesión de material); alteraciones que se deben evitar a la hora de colocar un mortero destinado a fábricas, como el que se desea en la presente Tesis Doctoral.

6.3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El presente ensayo se realizó bajo las indicaciones de la Norma UNE 83830 EX. Las probetas de mortero utilizadas son prismas de 40x40x160mm. Se fabricaron 6 probetas por cada uno de los morteros objeto de estudio: EB1-10%CI, EB1-20%CI y PATRON CI. Las dosificaciones de estos morteros quedan recogidas, una vez más, en la Tabla 55 (Capítulo 5).

Para realizar el ensayo, se situaron 3 probetas sobre una rejilla en una bandeja (ambas de material plástico), donde se vierte agua destilada hasta una altura de 10-15mm. El sistema, debe permitir soportar las probetas, y facilitar el contacto del líquido con su parte inferior (cubriendo aproximadamente 5 mm desde la parte inferior de la probeta). Tanto la bandeja como la rejilla no deben proporcionar sales solubles al ponerse en contacto con el agua destilada (Figuras 153-155).

La bandeja con las probetas se sitúa sobre una superficie estable y se mantiene sin mover durante todo el ensayo. A su vez, el nivel del agua permanece constante durante el periodo del ensayo, añadiendo agua destilada cuando es necesario, durante el tiempo que dura el ensayo.

Si existen sales solubles en agua en el mortero, la disolución formada asciende por capilaridad y, cuando por evaporación se elimina el agua de la disolución, aparece un precipitado de sales blancas (eflorescencias) en la superficie del mortero. La aparición de eflorescencias se obtiene cuando aparecen manchas similares a las de la Figura 156. Se observa diariamente la superficie de las probetas, para comprobar la posible aparición de eflorescencias en ella.

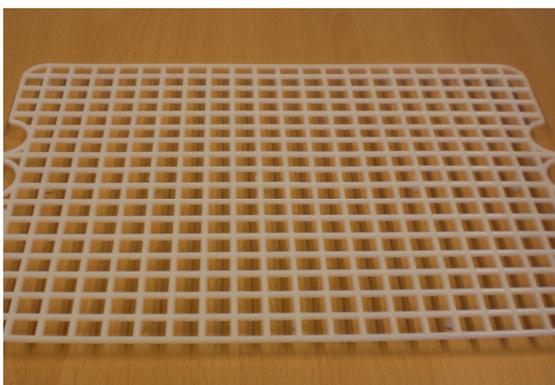


Figura 153. Rejilla de plástico



Figura 154. Bandeja de plástico

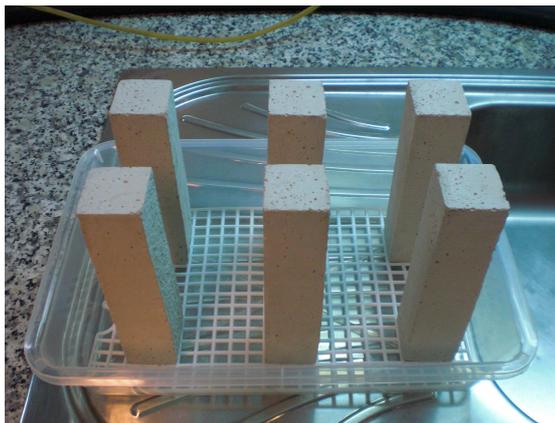


Figura 155. Montaje final



Figura 156. Mortero eflorecido

El periodo de ensayo es de 7 días, y se realiza en una sala acondicionada a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y $65\pm 5\%$ de humedad relativa, (condiciones normales; C.N) (Figura 157). Se emplean para estas condiciones tres probetas de cada uno de los morteros objeto de estudio.

De forma paralela, y haciendo una leve modificación de la norma con objeto de acelerar y hacer más agresivo el método, se lleva a cabo el mismo ensayo con la diferencia de que las probetas permanecen en el interior de una cámara climática (Figuras 158-160) a una temperatura de $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ y $50\pm 5\%$ de humedad relativa, logrando una mayor evaporación y favoreciendo la circulación del agua por el mortero y el precipitado de sales. Estas condiciones, serán las denominadas condiciones agresivas (C.A) y, se utilizan en este caso, las otras tres probetas restantes de las seis fabricadas de cada uno de los morteros objetos de estudio.

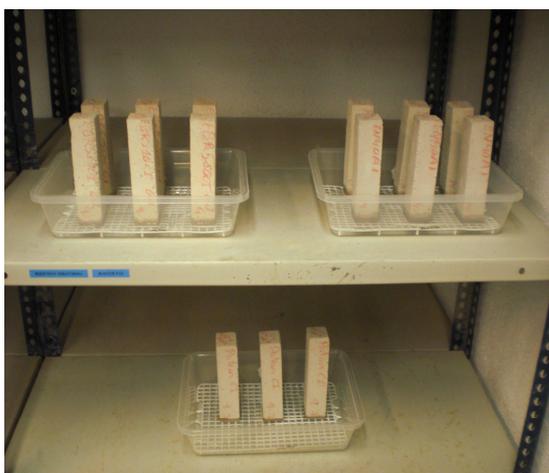


Figura 157. Probetas expuestas a C.N

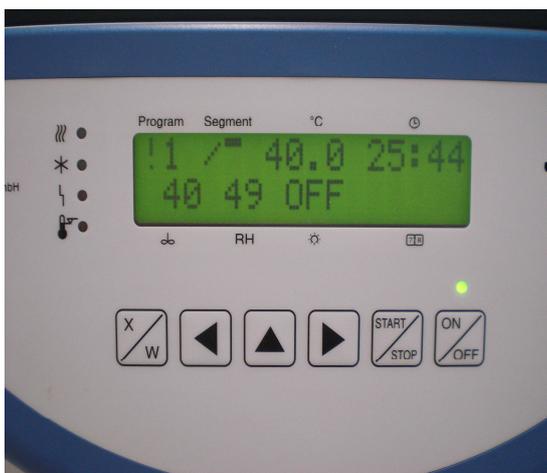


Figura 158. Parámetros de C.A



Figura 159. Cámara climática



Figura 160. Probetas expuestas a C.A

Por lo tanto, la relación de probetas sometidas a condiciones normales y condiciones agresivas se recoge en las Tablas 66 y 67 respectivamente.

✓ **Condiciones normales**

EB1		CEM I
EB1-10%CI-C.N.1	EB1-20%CI-C.N.1	PATRON CI-C.N.1
EB1-10%CI-C.N.2	EB1-20%CI-C.N.2	PATRON CI-C.N.2
EB1-10%CI-C.N.3	EB1-20%CI-C.N.3	PATRON CI-C.N.3

Tabla 66. Relación de probetas soel metidas a condiciones normales (C.N)

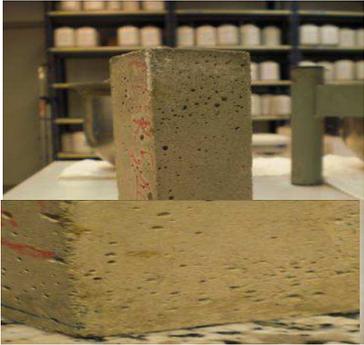
✓ **Condiciones agresivas**

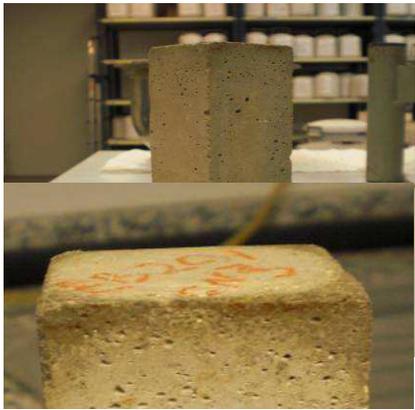
EB1		CEM I
EB1-10%CI-C.A.1	EB1-20%CI-C.A.1	PATRON CI-C.A.1
EB1-10%CI-C.A.2	EB1-20%CI-C.A.2	PATRON CI-C.A.2
EB1-10%CI-C.A.3	EB1-20%CI-C.A.3	PATRON CI-C.A.3

Tabla 67. Relación de probetas sometidas a condiciones agresivas (C.A)

6.3.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las Tablas 68 y 69, muestran los resultados obtenidos tras efectuar el ensayo de eflorescibilidad.

IDENTIFICACION Y ESTADO DE LAS PROBETAS TRANSCURRIDOS 7 DÍAS DE ENSAYO	
	<p style="text-align: center;"><i>EB1-10%CI-C.N.1</i></p> <p>Leves manchas de humedad en la parte superior de la probeta.</p> <p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorescido (no cumple)</p>
	<p style="text-align: center;"><i>EB1-10%CI-C.N.2</i></p> <p>Leves manchas de humedad en la parte superior de la probeta.</p> <p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorescido (no cumple)</p>
	<p style="text-align: center;"><i>EB1-10%CI-C.N.3</i></p> <p>Comienza a aparecer veladura y manchas de óxido.</p> <p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorescido (no cumple)</p>

	<p style="text-align: center;"><i>EB1-20%CI-C.N.1</i></p> <p>Aparición de humedad en la parte superior de la probeta y manchas de óxido en las aristas superiores.</p> <p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>
	<p style="text-align: center;"><i>EB1-20%CI-C.N.2</i></p> <p>Aparece una pequeña eflorescencia en una de las esquinas y alguna leve mancha de óxido.</p> <p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>
	<p style="text-align: center;"><i>EB1-20%-C.N.3</i></p> <p>Manchas de humedad en la parte superior de la probeta y manchas de óxido en la arista superior como puede verse en la figura.</p> <p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>
	<p style="text-align: center;"><i>PATRON CI-C.N.1</i></p> <p>Leves manchas de humedad en la parte superior de la probeta.</p> <p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>

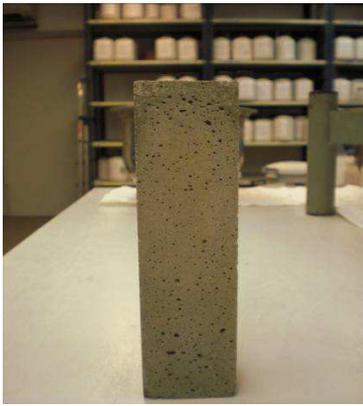
	<p align="center">PATRON CI-C.N.2</p> <p>Leves manchas de humedad en la parte superior de la probeta.</p>
	<p align="center">PATRON CI-C.N.3</p> <p>Leves manchas de humedad en la parte superior de la probeta.</p>
<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>	
<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>	

Tabla 68. Resultados de eflorescencias en morteros con sustituciones parciales de cemento del 10% y 20% de EB1 en condiciones normales (C.N)

IDENTIFICACION Y ESTADO DE LAS PROBETAS TRANSCURRIDOS 7 DÍAS DE ENSAYO	
	<p align="center">EB1-10%CI-C.A.1</p> <p>Aparecen manchas de humedad y otras pequeñas apariciones de óxido.</p>
	<p align="center">EB1-10%CI-C.A.2</p> <p>Presenta manchas de humedad muy leves</p>
<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>	
<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>	

	<p style="text-align: center;">EB1-10%CI-C.A.3</p> <p>La probeta únicamente muestra manchas de humedad en forma de arco en su parte superior, como muestra la figura.</p>
	<p style="text-align: center;">EB1-20%CI-C.A.1</p> <p>Leves manchas de humedad en la parte superior de la probeta.</p>
	<p style="text-align: center;">EB1-20%CI-C.A.2</p> <p>Presenta pocas manchas de humedad y no aparecen manchas de óxido.</p>
	<p style="text-align: center;">EB1-20%CI-C.A.3</p> <p>Presenta manchas de humedad en su parte superior y algún resto de óxido.</p>
<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>	
<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>	
<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>	
<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>	

	<p style="text-align: center;">PATRON CI-C.A.1</p> <p>Aparición de manchas de humedad en la parte superior de la probeta, con forma de arco.</p>
	<p style="text-align: center;">PATRON CI-C.A.2</p> <p>Manchas de humedad y restos de óxido.</p>
	<p style="text-align: center;">PATRON CI-C.A.3</p> <p>Manchas de humedad y restos de óxido como puede observarse en la figura.</p>
	<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>
	<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>
	<p>INFORME FINAL:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> No eflorecido (cumple)</p> <p><input type="checkbox"/> Eflorecido (no cumple)</p>

Tabla 69. Resultados de eflorescencias en morteros con sustituciones parciales de cemento del 10% y 20% de EB1 en condiciones agresivas (C.A)

Las Tablas 70 y 71 muestran de forma sucinta la identificación, comentarios y resultados de cada probeta al final del periodo del ensayo, tanto para condiciones normales como agresivas.

Capítulo 6

REFERENCIA	ESTADO FINAL TRAS EL ENSAYO	EFLORESCIBILIDAD	
		NO EFLORECIDO (cumple)	EFLORECIDO (no cumple)
EB1-10%CI-C.N.1	Leves manchas de humedad	X	
EB1-10%CI-C.N.2	Leves manchas de humedad	X	
EB1-10%CI-C.N.3	Veladuras y manchas de óxido	X	
EB1-20%CI-C.N.1	Manchas de óxido y humedad	X	
EB1-20%CI-C.N.2	Pequeña eflorescencia y tenues manchas de óxido	X	
EB1-20%CI-C.N.3	Manchas de óxido y humedad	X	
PATRON CI-C.N.1	Humedades	X	
PATRON CI-C.N.2	Leves manchas de humedad	X	
PATRON CI-C.N.3	Leves manchas de humedad	X	

Tabla 70. Resumen del ensayo de eflorescencias en condiciones normales (C.N)

REFERENCIA	ESTADO FINAL TRAS EL ENSAYO	EFLORESCIBILIDAD	
		NO EFLORECIDO (cumple)	EFLORECIDO (no cumple)
EB1-10%CI-C.A.1	Manchas de óxido y humedad	X	
EB1-10%CI-C.A.2	Leves manchas de humedad	X	
EB1-10%CI-C.A.3	Leves manchas de humedad	X	
EB1-20%CI-C.A.1	Leves manchas de humedad	X	
EB1-20%CI-C.A.2	Pocas humedades	X	
EB1-20%CI-C.A.3	Leves manchas de humedad y óxido	X	
PATRON CI-C.A.1	Manchas de humedad	X	
PATRON CI-C.A.2	Manchas de óxido y humedad	X	
PATRON CI-C.A.3	Manchas de óxido y humedad	X	

Tabla 71. Resumen del ensayo de eflorescencias en condiciones agresivas (C.A)

A pesar de que los resultados tras el ensayo fueran los resumidos en las Tablas anteriores, con el paso del tiempo (2-4 días), y de forma extraordinaria, lo que previamente se consideraba una tenue veladura en la probeta EB1-20%CI-C.N.2, se torna en eflorescencia. Este hecho se puede considerar como anormal y constituye un efecto aislado, que no aporta significación al ensayo. La Figura 161 evidencia la leve eflorescencia sufrida en la probeta:



Figura 161. EB1-20%CI-C.N.2 transcurridos 2-4 días al final del ensayo

Asimismo, de forma general y a tenor de los resultados se puede concluir que ninguna de las probetas, con o sin sustitución de cemento por escoria blanca en un 10% o 20%, genera algún tipo de eflorescencia. Se producen pequeñas manchas de óxidos y veladuras, pero ninguna de estas circunstancias afecta de forma significativa a las probetas ni se puede considerar como fallo.

Por todo ello, las formulaciones de morteros con sustitución de cemento por escoria blanca EB1, cumplen con la norma UNE 83830 EX para la determinación de la capacidad de eflorescer de los morteros.

6.4. DURABILIDAD ANTE CICLOS DE HUMEDAD-SEQUEDAD

El objetivo de este ensayo es conocer el efecto de los procesos relacionados con la saturación de agua y el secado de los morteros, procurando simular la alternancia de los días secos y lluviosos o inclemencias meteorológicas, cuando se suceden cambios bruscos de forma continuada. Las alteraciones producidas en el material se atribuyen fundamentalmente al efecto de la presión capilar, la acción disolvente del agua, hinchamiento de materiales arcillosos, etc.

Además, en el caso que nos ocupa de morteros con escorias blancas, este ensayo adquiere gran importancia puesto que el material siderúrgico podría presentar un potencial expansivo a largo plazo, proceso asociado a la diversidad de las posibles reacciones químicas que pueden ocurrir entre los compuestos de óxido de calcio y magnesio y/o aluminio, con la matriz cementicia y el medio ambiente [Ortega et al., 2014].

6.4.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental del ensayo está basado en la Norma ASTM D-559-03, adaptada a las circunstancias de los morteros ensayados.

De forma análoga a lo descrito en el ensayo de eflorescencias, se fabricaron morteros con sustituciones parciales de cemento (CEM I 52,5R) por EB1 del 10% y 20%.

Por cada tipo de mortero prescrito (EB1-10%CI, EB1-20%CI, PATRON CI) se fabricaron 12 probetas de 40x40x160mm para, tras haber fraguado durante 28 días, evaluar la resistencia a compresión inicial, previa al ensayo de humedad-sequedad para, posteriormente, evaluar de nuevo dicha resistencia a compresión tras 90, 180 y 365 días después del ensayo.

El ensayo consistió en 30 ciclos de 24 horas y se llevaron a cabo en las siguientes etapas:

- Inmersión de las probetas en agua potable hasta cubrir las totalmente, manteniéndolas en este estado durante 16 horas. Este paso se llevó a cabo en una habitación a temperatura ambiente (Figura 162).
- Posteriormente se extrajeron del baño de agua y se retiró el agua con un paño para evitar goteo. Se introdujeron en la estufa a 60°C durante 6 horas (Figura 163 y 164).
- Por último se retiraron de la cámara y se expusieron las probetas al aire durante 2 horas para evitar choques térmicos (Figura 165).



Figura 162. Probetas sumergidas en agua



Figura 163. Cámara climática a 60°C



Figura 164. Probetas tras 6h en cámara climática



Figura 165. Probetas enfriando al aire

Tras el ensayo, se verificaron las probetas en cuanto a:

- ✓ Variaciones de masa respecto al valor inicial.
- ✓ Inspección ocular: desconchados, fisuras, grietas, exfoliaciones, desprendimientos, pérdida de material...
- ✓ Evolución de las resistencias a compresión de los morteros tomando como referencia la resistencia media obtenida en cada una de las mezclas tipo previamente al ensayo.

Adicionalmente, tras las roturas a compresión se conservó un cubo de material de cada tipo determinando su mineralogía y la porosimetría.

6.4.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Como paso previo al inicio del ensayo, se realizaron roturas a compresión sobre una nueva tanda de probetas –con idénticas dosificaciones- para establecer los valores de resistencia iniciales a 28 días (“punto 0”). Los resultados son los que se indican en la Tabla 72.

	CEMI	EB1-10%CI	EB1-20%CI
RESIST. COMPRESIÓN (MPa)	17,2 [0,01]	14,1 [0,03]	10,7 [0,03]
%VARIACIÓN RESPECTO AL PATRÓN*	-----	-18,0%	-37,8%

* Valores referentes a la Tabla 58

Tabla 72. Resistencias a compresión en “punto 0”

A continuación se muestran los resultados obtenidos en este ensayo para los parámetros especificados anteriormente:

❖ **Variaciones de peso en las probetas de mortero respecto al peso antes de ser sometidas al ensayo de humedad-sequedad**

Una vez finalizado el ensayo y tras haber secado las probetas en una estufa a 60°C hasta pesada constante, se determinan los pesos iniciales y finales al ensayo así como la variación y la media de cada familia de mortero. La Tabla 73 presenta información exhaustiva de cada uno de los pesos medidos de las probetas. La Tabla 74 muestra un breve resumen de las variaciones de peso.

REFERENCIA	PESO INICIAL (g)	PESO FINAL (g)	VARIACION (g)	MEDIA (g)
PATRON CI	491,6	491,7	+0,1	+0,39
	495,4	495,9	+0,5	
	495,6	496,1	+0,5	
	495,2	495,8	+0,6	
	492,8	493,3	+0,5	
	495,6	495,8	+0,2	
	495,8	496,2	+0,4	
	494,6	494,8	+0,2	
496,4	496,9	+0,5		
EB1-10%CI	495,4	495,5	+0,1	+0,44
	492,6	493,3	+0,7	
	492,8	493,2	+0,4	
	490,6	491,1	+0,5	
	495,2	495,7	+0,5	
	501,4	501,8	+0,4	
	493,8	494,4	+0,6	
	503,4	503,6	+0,2	
499,8	500,4	+0,6		
EB1-20%CI	501,8	FALLO	----	+0,63
	494,4	495,2	+0,8	
	495	495,5	+0,5	
	498,6	499,1	+0,5	
	499,2	499,7	+0,5	
	493,8	494,4	+0,6	
	492,6	493,3	+0,7	
	502,4	503,2	+0,8	
501,6	502,2	+0,6		

Tabla 73. Variación de pesos de los morteros con sustituciones parciales del 10% y 20% de escoria blanca EB1 en el ensayo de humedad-sequedad

MORTERO	CEMI	EB1-10%CI	EB1-20%CI
%CLÍNKER MÁXIMO ESTIMADO	95	85,5	76
VARIACIÓN DE PESO (g)	+0,39	+0,44	+0,63

Tabla 74. Incremento de peso en morteros tras 30 ciclos de humedad-sequedad

Los datos de la Tabla 73 permiten afirmar que todos los morteros analizados aumentan levemente de peso tras los treinta ciclos de humedad-sequedad. Este incremento de peso aumenta en magnitud absoluta conforme mayor sea la sustitución de escoria blanca por cemento.

Un primer análisis permite afirmar que las variaciones de peso aumentan, de manera general, cuanto menor sea la proporción de Clinker en el cemento (Tabla 74). Este hecho resulta lógico, en tanto que a menor cantidad de Clinker, menor avidez de agua presentará el mortero.

Por otro lado, la presencia de escoria blanca en el mortero demanda una mayor cantidad de agua respecto al patrón.

Estos dos hechos, se traducen en una contienda para justificar la ganancia de peso frente a un mayor o menor grado de sustitución de escoria blanca por cemento. En este caso, parece claro que el aumento de peso, obedece a la mayor avidez de agua de la escoria a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de la misma por cemento, de manera que la hidraulicidad de EB1 se encuentra diferida en el tiempo.

❖ **Evaluación ocular tras finalizar los ciclos de humedad-sequedad de las probetas de morteros.**

Finalizados los ciclos de humedad-sequedad y una vez las probetas han sido desecadas en una estufa a 60°C para eliminar la humedad residual, se procede a la inspección visual del material, al objeto de comprobar su estado físico tras el experimento.

Como evidencian las Figuras 166-168, las probetas no presentan daño superficial, ofreciendo un color blanquecino uniforme. No se aprecian defectos tales como, grietas, desconchados, fisuras, imperfecciones o pérdidas de componentes que no figurasen previamente.

Cabe mencionar que la gran mayoría de las probetas presenta pequeñas manchas de óxido, debidas a posibles trazas de hierro metálico, denotando que el rendimiento de la desferretización no resultó ser del 100% (Figura 169).

Capítulo 6

Finalmente, las probetas con sustitución de cemento por un 20% suelen presentar desde edades tempranas, 4 líneas blancuzcas transversales que se muestran la Figura 170.

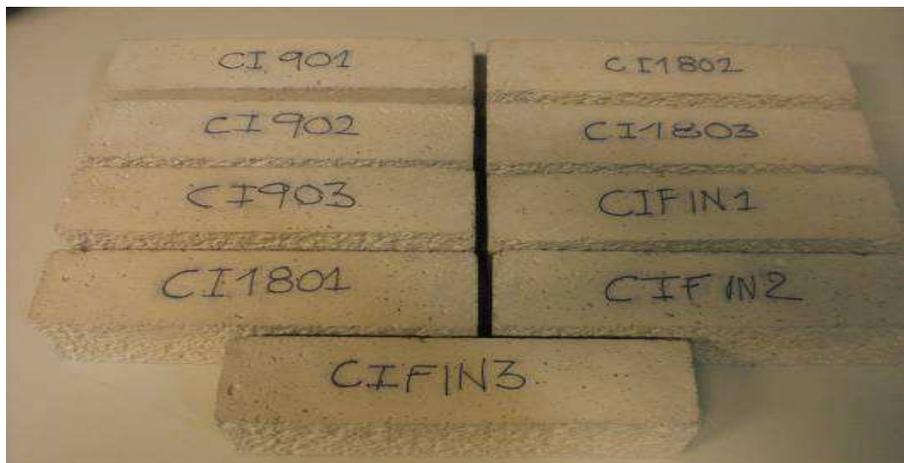


Figura 166. Probetas Patrón CI.

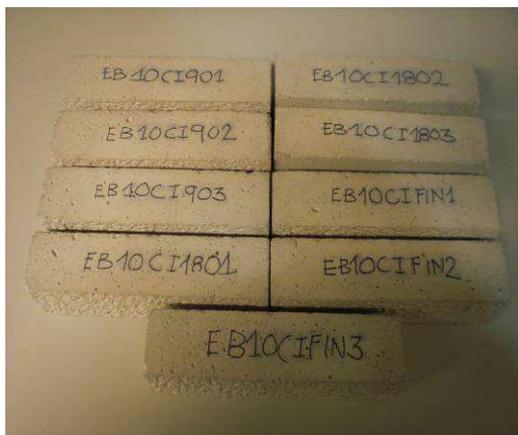


Figura 167. Probetas EB1-10%CI



Figura 168. Probetas EB1-20%CI



Figura 169. Manchas de óxido en las probetas

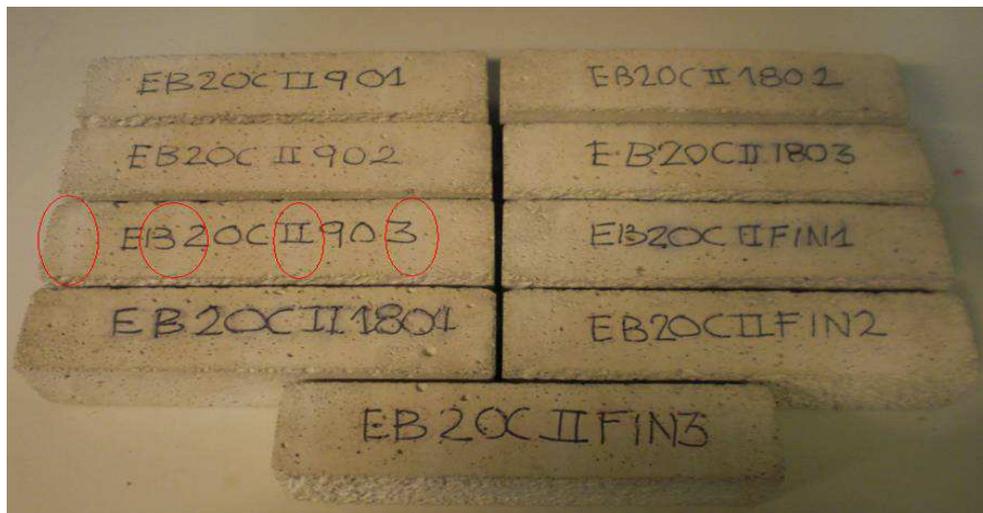


Figura 170. Líneas presentes en probetas con 20% de sustitución de cemento (CEM I) por EB1

❖ **Desarrollo de la resistencia a compresión de los morteros en el ensayo de humedad-sequedad**

Se determinó la evolución de las resistencias mecánicas a compresión de las probetas a los 90, 180 y 365 días, una vez concluidos los ciclos de humedad-sequedad. Los resultados obtenidos, referidos a la resistencia nominal en el “Punto 0”, se recogen en la Figura 171 y Tablas 75 y 76.

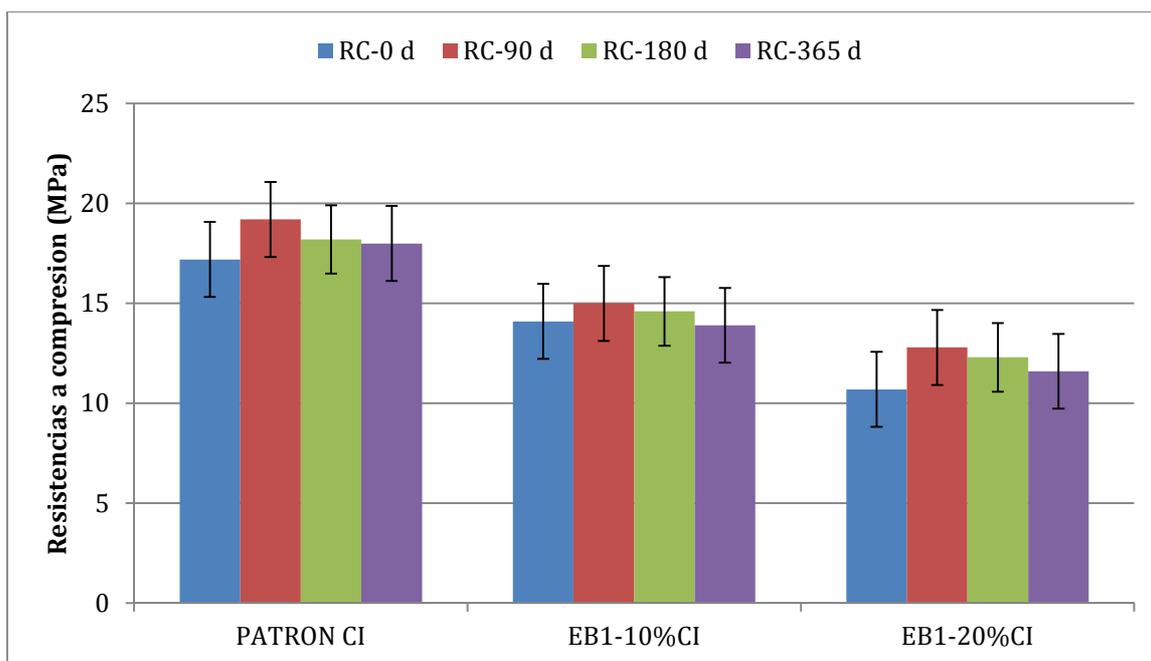


Figura 171. Evolución de la resistencia a compresión en el ensayo de humedad-sequedad

	CEM I	EB1-10%CI	EB1-20%CI
RC-0d MPa	17,2 [0,01]	14,1 [0,03]	10,7 [0,03]
RC-90d MPa	19,2 [0,02]	15 [0,03]	12,8 [0,03]
RC-180d MPa	18,2 [0,04]	14,6 [0,02]	12,3 [0,03]
RC-365d MPa	19,5 [0,02]	14,4 [0,03]	11 [0,04]

Tabla 75. Resistencias a compresión y coef. variación tras ciclos de humedad-sequedad

	CEM I	EB1-10%CI	EB1-20%CI
RF-0d MPa	4,5 [0,05]	3,8 [0,1]	2,9 [0,04]
RF-90d MPa	4,9 [0,05]	4,2 [0,06]	4,1 [0,02]
RF-180d MPa	5,2 [0,01]	4,3 [0,1]	3,5 [0,04]
RF-365d MPa	4,6 [0,03]	3,8 [0,02]	2,8 [0,02]

Tabla 76. Resistencias a flexo-tracción y coef. variación tras ciclos de humedad-sequedad

A partir de la Tabla 75, pueden obtenerse los aumentos o disminuciones porcentuales de las resistencias a compresión respecto al mortero inicial (previo al ensayo de humedad-sequedad). Estas variaciones quedan reflejadas en la Tabla 77.

	VARIACION 0/90 DIAS	VARIACION 0/180 DIAS	VARIACION 0/365 DIAS
PATRON CI	11,6%	5,8%	4,7%
EB1-10%CI	6,4%	3,6%	-1,4%
EB1-20%CI	19,6%	15%	8,4%

Tabla 77. Variación porcentual de la resistencia mecánica a compresión en el ensayo humedad - sequedad

Puede, por lo tanto constatarse cómo los resultados obtenidos a 90 días, tras los ciclos humedad-sequedad, muestran que el mortero convencional CEMI ha incrementado la resistencia mecánica respecto a la registrada en el "Punto 0".

En el caso de los morteros fabricados con escoria blanca, se observa que todos mejoran sustancialmente la resistencia a compresión transcurridos 90 días. Sería lógico pensar que morteros con idénticas sustituciones parciales (10% y 20%) y fabricados con CEM II/A-M (V-L) 42,5R, alcanzasen resistencias prácticamente homólogas a las logradas con el cemento tipo I. La Tabla 76 constata de nuevo cómo el ensayo de flexión es más sensible al fenómeno.

La evolución natural de la resistencia a compresión (y flexotracción) del mortero a lo largo del tiempo debe ser de aumento lento y continuo de valores. El hecho de que los valores a partir de los 90 días sean decrecientes indican que el efecto del ensayo de humedad-sequedad es detrimental para los morteros, tanto para el mortero patrón como para los demás. No obstante, el daño no es dramático, y los morteros continúan siendo útiles tras el ensayo, el cual, como era de esperar, es el más severo de cuantos se han realizado.

❖ **Mineralogía**

Se ha analizado la evolución en la composición mineralógica de los morteros anteriores, antes del comienzo del ensayo de humedad sequedad (punto 0), 90 días (3 meses) y 180 días (6 meses) después de haber sometido las probetas a ciclos de humedad-sequedad.

La Tabla 78 muestra la mineralogía de los morteros mencionados en los diferentes plazos de tiempo, respectivamente.

FASE MINERAL	PATRON CI			EB1-10%CI			EB1-20%CI		
	0 m	90d	180d	0 m	90d	180d	0 m	90d	180d
Aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)					•				
Belita (Ca_2SiO_4)							•		
Calcita (CaCO_3)	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••
Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	•	•	•		•		•	•	
Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	•			•	•	•	•		•
Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	•			•		•			

Tabla 78. Mineralogía de los morteros de cemento tipo I y escoria blanca EB1 antes y después de los ciclos de humedad sequedad.

Se constata cómo en los morteros analizados, la calcita es el mineral predominante, acompañado generalmente por dolomita y portlandita de forma minoritaria. Además de estas fases, ocasionalmente puede detectarse la presencia de aluminato tricálcico, belita, yeso y cuarzo.

La calcita y dolomita procederían mayoritariamente del árido calizo del mortero, mientras que la escoria blanca sería causante principal de la presencia del aluminato tricálcico. La posibilidad de que esos aluminatos tricálcicos provengan del Clinker son realmente bajas, ya que este compuesto del Clinker resulta verdaderamente reactivo, desapareciendo durante las primeras horas. Por su parte, la portlandita sería debida principalmente a procesos de hidratación durante el fraguado.

A lo largo de los plazos de tiempo estudiados no se han observado correlaciones entre las fases cristalinas detectadas y el transcurso del tiempo. Resulta conveniente apuntar que algunas fases (aluminatos tricálcicos, dolomita, portlandita...) que se muestran en pequeñas cantidades (Tabla 78), podrían quedar enmascaradas por otras que presenten mayores proporciones, debido al poder de reflexión del equipo de DRX.

❖ Porosimetría

Según otros estudios [Vegas, 2009], la resistencia mecánica de los materiales en base cementicia guarda una importante relación con la microporosidad o porosidad capilar de la matriz cementante. Por esta razón, se determinaron mediante MIP (Porosimetría de intrusión de mercurio) (Figuras 172-174) una variedad de datos relativos a la distribución de poros, volumen y tamaño. Para ello, se empleó un porosímetro de mercurio modelo «Autopore IV 9500» de la casa Micromeritics. El penetrómetro empleado, también de la casa Micromeritics, tiene las siguientes características:

- ✓ Penetrómetro para muestras sólidas
- ✓ Capacidad de la cápsula del penetrómetro: 5 cm³
- ✓ Capacidad del vástago del penetrómetro: 0,366 cm³



Figura 172. Porosímetro de mercurio Autopore IV 9500 (Micromeritics)



Figura 173. Penetrómetro sin mercurio



Figura 174. Cápsula del penetrómetro con intrusión del mercurio

Se ha analizado la evolución en la porosidad, densidad real y aparente, tamaño de poro promedio y distribución de tamaños de poro antes de someterlo a los ciclos de humedad sequedad (0 meses), 3 meses, 6 meses y 1 año después de haber sometido a ciclos de humedad y sequedad los morteros prescritos anteriormente (EB1-10%CI, EB1-20%CI y PATRON CI). Los resultados de las porosimetrías están reflejados en la Tabla 79.

Capítulo 6

REFERENCIA	POROSIDAD %	ρ_{REAL} g/cm³	$\rho_{APARENTE}$ g/cm³	$\emptyset_{PORO PROMEDIO}$ (μm)	DISTRIBUCIÓN TAMAÑO DE PORO
PATRON CI 0 meses	21,76	2,58	2,02	0,35	Bimodal con moda principal en 0,68 μm y asimetría hacia tamaños pequeños con moda secundaria en 0,06 μm .
PATRON CI 3 meses	21,94	2,56	2,00	0,31	Bimodal con moda principal en 0,55 μm y asimetría hacia tamaños pequeños con moda secundaria en 0,013 μm .
PATRON CI 6 meses	21,61	2,58	2,02	0,34	Bimodal con moda principal en 0,67 μm y asimetría hacia tamaños pequeños con moda secundaria en 0,06 μm .
PATRON CI 1 año	22,56	2,66	2,06	0,38	Bimodal con moda principal en 0,83 μm y asimetría hacia tamaños pequeños con moda secundaria en 0,05 μm .
EB1-10%CI 0 meses	23,07	2,56	2,00	0,48	Unimodal, con moda en 0,83 μm y asimetría hacia tamaños menores.
EB1-10%CI 3 meses	22,6	2,56	1,98	0,33	Unimodal, con moda en 0,68 μm y asimetría hacia tamaños menores.
EB1-10%CI 6 meses	22,86	2,61	2,01	0,52	Bimodal con moda principal en 0,84 μm y asimetría hacia tamaños pequeños con moda secundaria en 0,06 μm .
EB1-10%CI 1 año	22,28	2,60	2,02	0,44	Unimodal, con moda en 0,83 μm y asimetría hacia tamaños menores, con meseta en el rango de 0,06 a 0,12 μm .
EB1-20%CI 0 meses	24,13	2,60	1,97	0,67	Bimodal con moda principal en 0,55 μm y asimetría hacia tamaños pequeños con moda secundaria en 0,012 μm .
EB1-20%CI 3 meses	23,08	2,60	2,00	0,52	Unimodal, con moda en 0,67 μm y asimetría hacia tamaños menores.
EB1-20%CI 6 meses	22,24	2,58	2,01	0,5	
EB1-20%CI 1 año	22,00	2,56	2,00	0,44	

Tabla 79. Porosidad, densidad y tamaño de poro promedio de los morteros de cemento tipo I y escoria blanca EB1-365 tras ciclos de humedad sequedad

La adición de escoria EB1 al cemento tipo I aumenta levemente la porosidad y tamaño promedio de los poros. Estos cambios, obedecen a que la escoria blanca dosificada induce la aparición de poros groseros, tal y como se desprende de los gráficos con la distribución de poros (Figuras 175-189). En cuanto a la distribución de tamaños de poros se observan dos familias:

1. Inicialmente, para el cemento tipo I la familia principal posee una moda entre $0,55\mu\text{m}$ y $0,85\mu\text{m}$. Al añadir escoria blanca el tamaño modal de esta familia de poros aumenta, así como su abundancia.
2. Hay otra familia de finos poros secundaria con un tamaño modal ubicado habitualmente en el rango de $0,05$ a $0,06\mu\text{m}$. Esta segunda familia aparece más individualizada y abundante cuanto menor es la cantidad de escoria blanca.

Al observar en conjunto los datos de porosidad discutidos pueden concluirse dos tendencias generales, en el modo que la escoria blanca EB1 añadida afecta al sistema poroso de los morteros:

- ✓ Las escorias aumentan la porosidad de los morteros.
- ✓ La incorporación de EB1 aumenta la proporción de poros más groseros en el rango de $0,5$ a $1\mu\text{m}$.

En términos generales, una vez finalizados los ciclos de humedad sequedad para los morteros, tras 90 y 180 días, disminuye el tamaño promedio del conjunto de los poros más finos; induciendo una disminución de la porosidad y tamaño promedio de poro. La hidratación o la precipitación de nuevas fases asociadas a la hidratación de la escoria blanca pueden ser alguno de los motivos que inducen estas reducciones.

El ensayo de humedad-sequedad realizado en la presente Tesis Doctoral, coincide en metodología con el ensayo realizado en su Tesis, el Doctor Ángel Rodríguez [Rodríguez, 2008], y, aunque el mortero ensayado no es comparable (diferentes dosificaciones, tipo de arena, tipo de cemento, plastificantes, retardantes, tipología de escorias...), ambos ensayos coinciden en la ausencia de alteraciones significativas en su aspecto externo, no evidenciándose la presencia de fisuras, grietas o desprendimientos de material en las caras exteriores. Difieren en cambio, en el comportamiento mecánico, de forma que en su trabajo el Doctor Ángel Rodríguez constata pérdidas de resistencias después de los ciclos de humedad-sequedad a 90 días, a diferencia de los resultados obtenidos en el presente estudio. En todo caso, se debe resaltar una vez más, que no suponen éstos, resultados comparables.

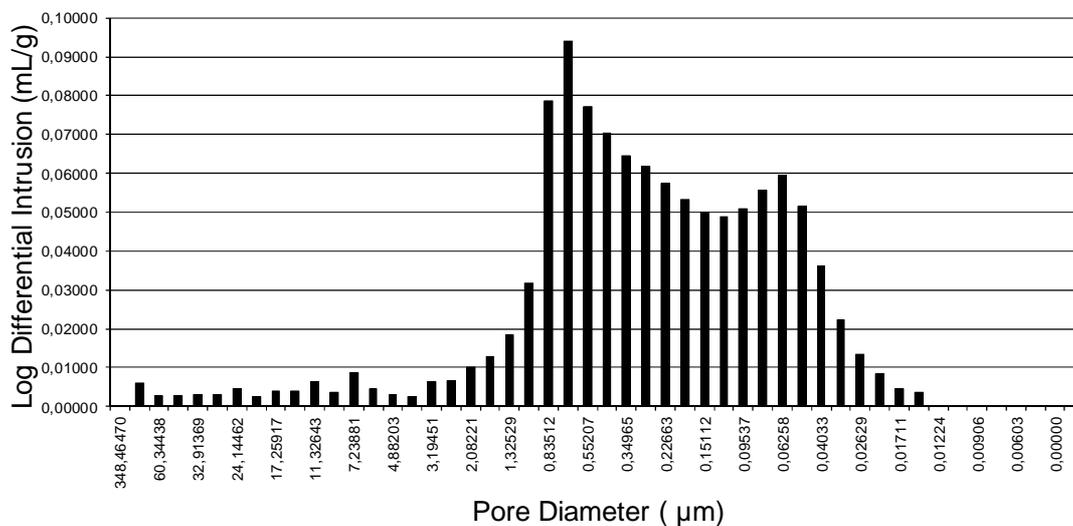


Figura 175. Distribución del tamaño de poro del PATRON CI, previo al ensayo de ciclos de humedad-sequedad

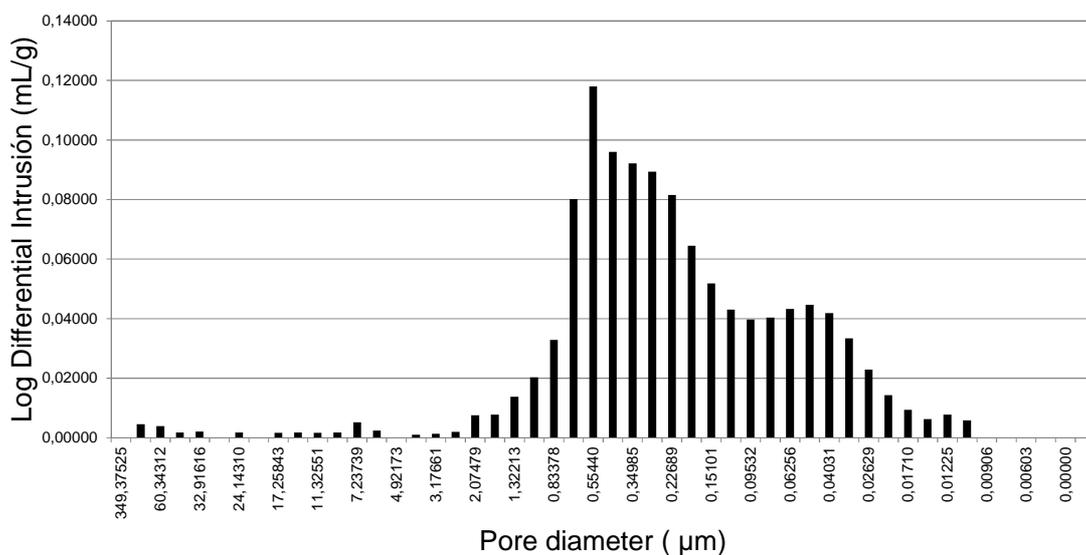


Figura 176. Distribución del tamaño de poro del PATRON CI, 3 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad.

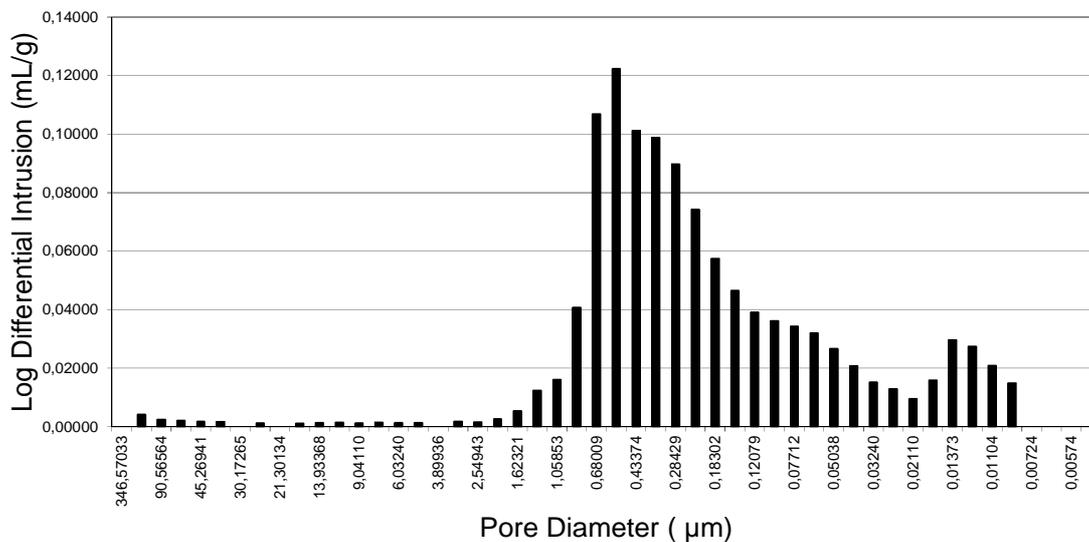


Figura 177. Distribución del tamaño de poro del PATRON CI, 6 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

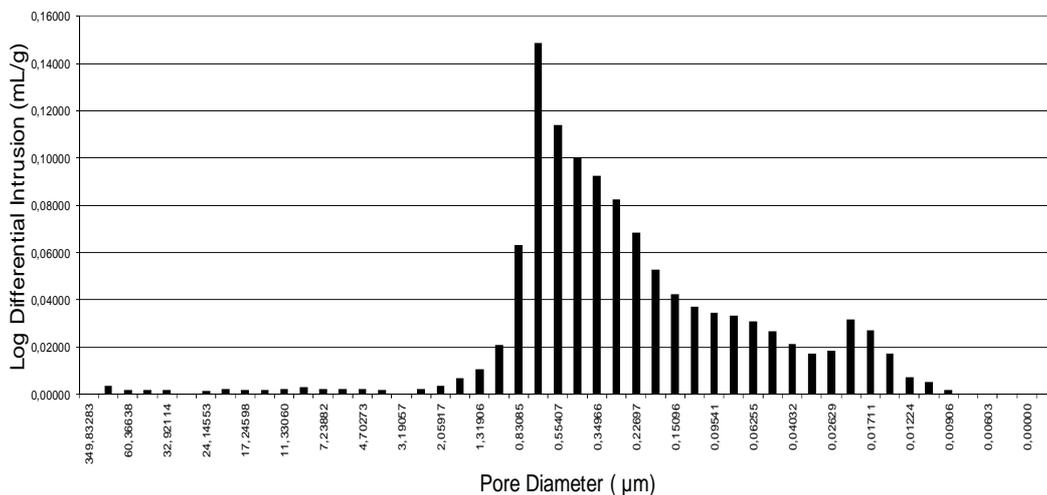


Figura 178. Distribución del tamaño de poro del PATRON CI, 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad.

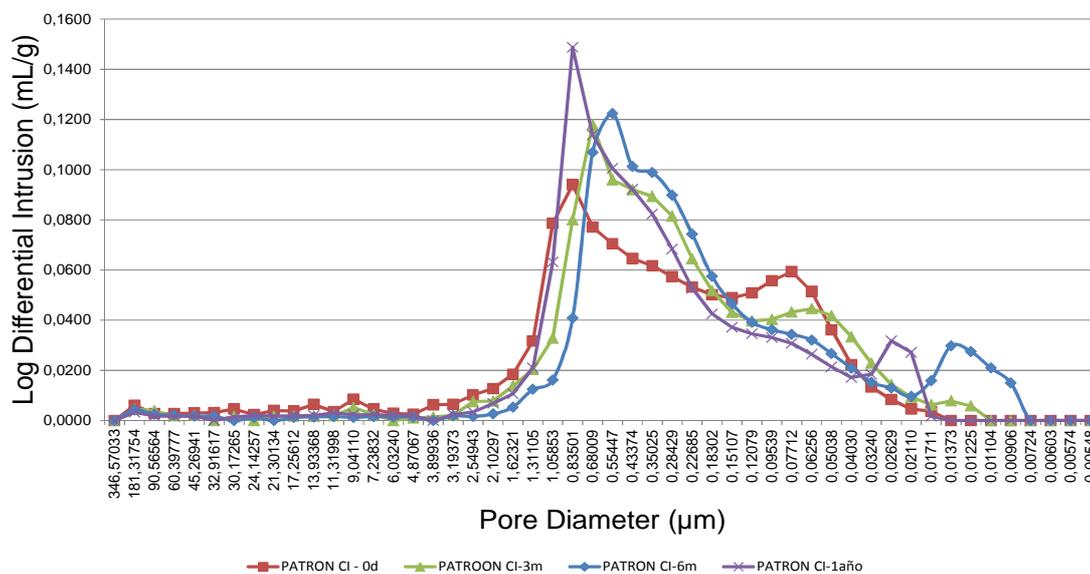


Figura 179. Comparativa de la distribución de tamaño de poro del PATRON CI, previo al ensayo, 3 y 6 meses y 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

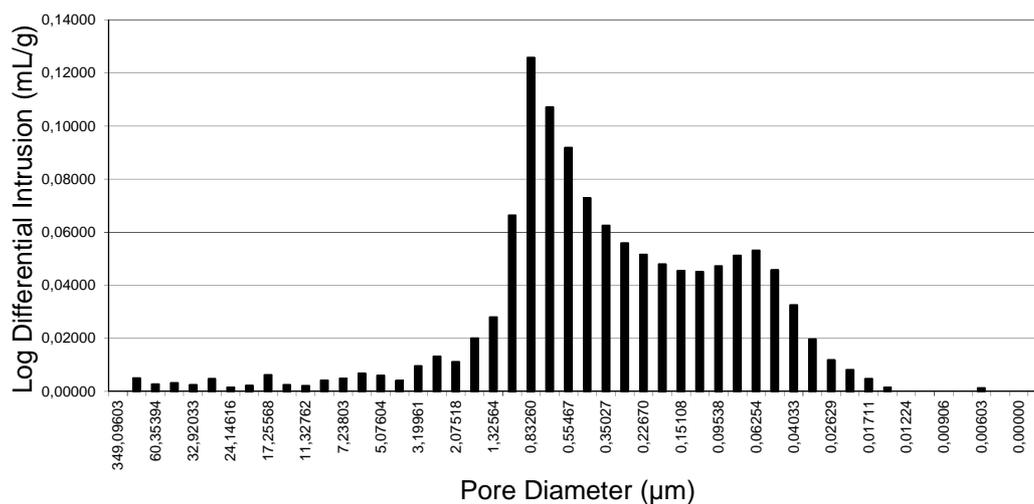


Figura 180. Distribución del tamaño de poro de EB1-10%CI, previo al ensayo de ciclos de humedad-sequedad

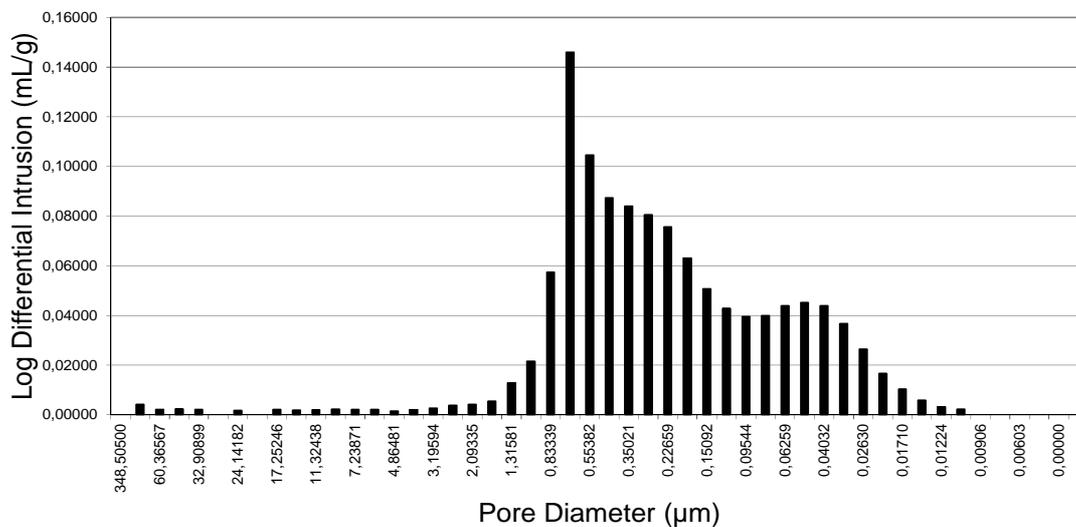


Figura 181. Distribución del tamaño de poro de EB1-10%CI, 3 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

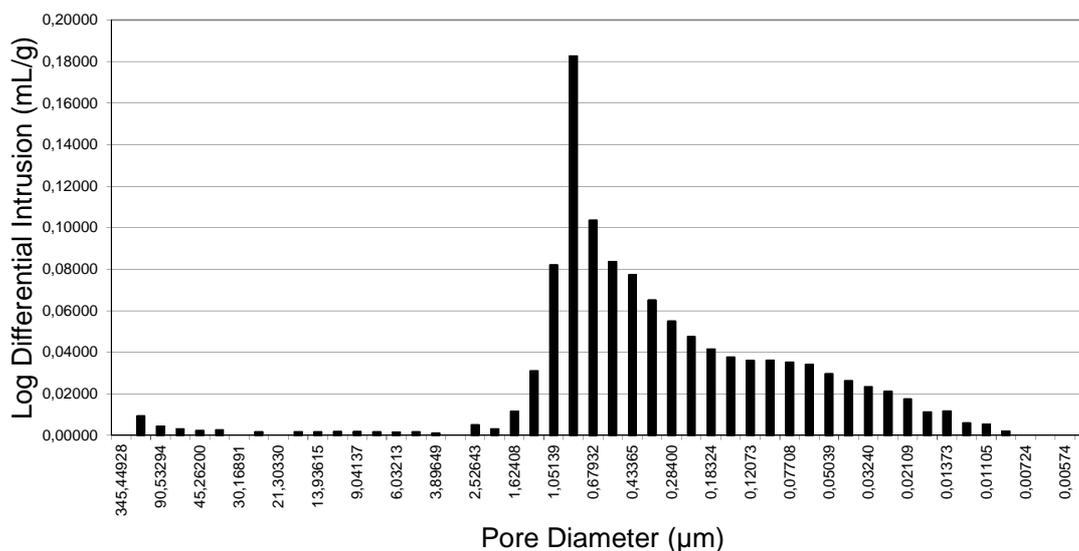


Figura 182. Distribución del tamaño de poro de EB1-10%CI, 6 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

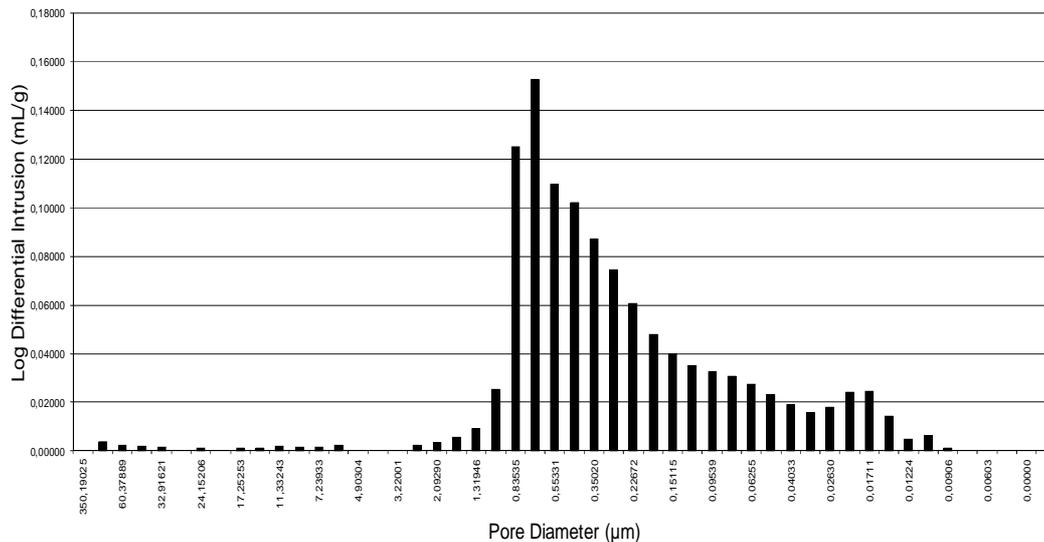


Figura 183. Distribución del tamaño de poro de EB1-10%CI, 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

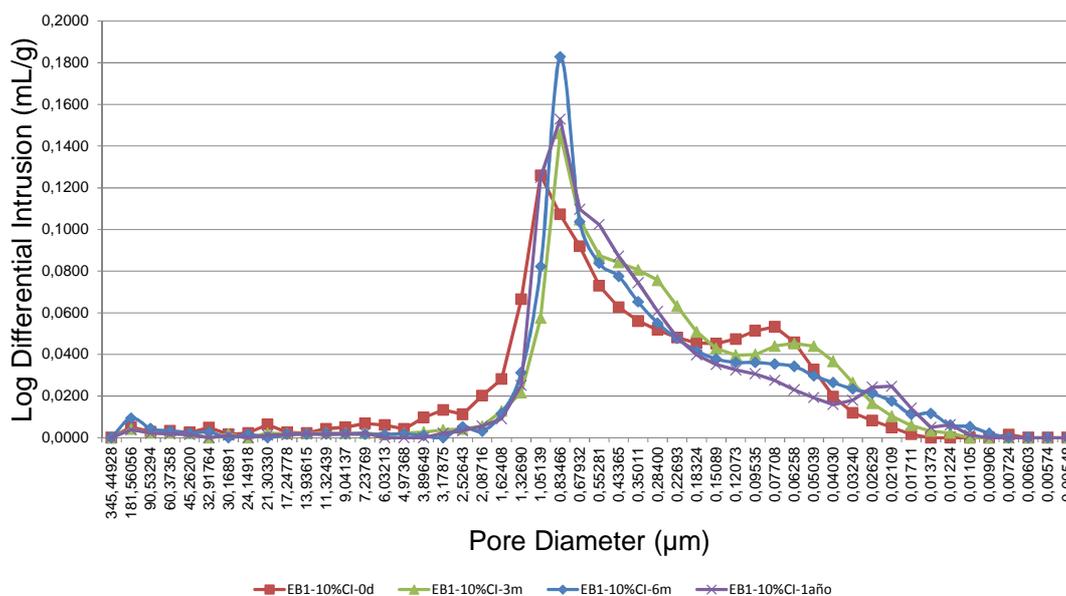


Figura 184. Comparativa de la distribución de tamaño de poro de EB1-10%CI, previo al ensayo, 3 y 6 meses y 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

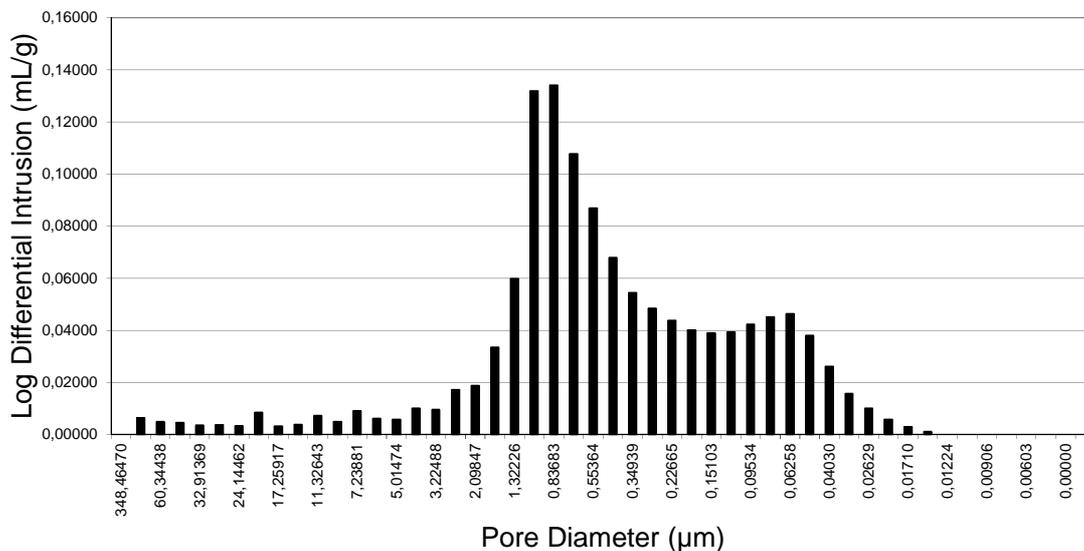


Figura 185. Distribución del tamaño de poro de EB1-20%CI, previo al ensayo de ciclos de humedad-sequedad

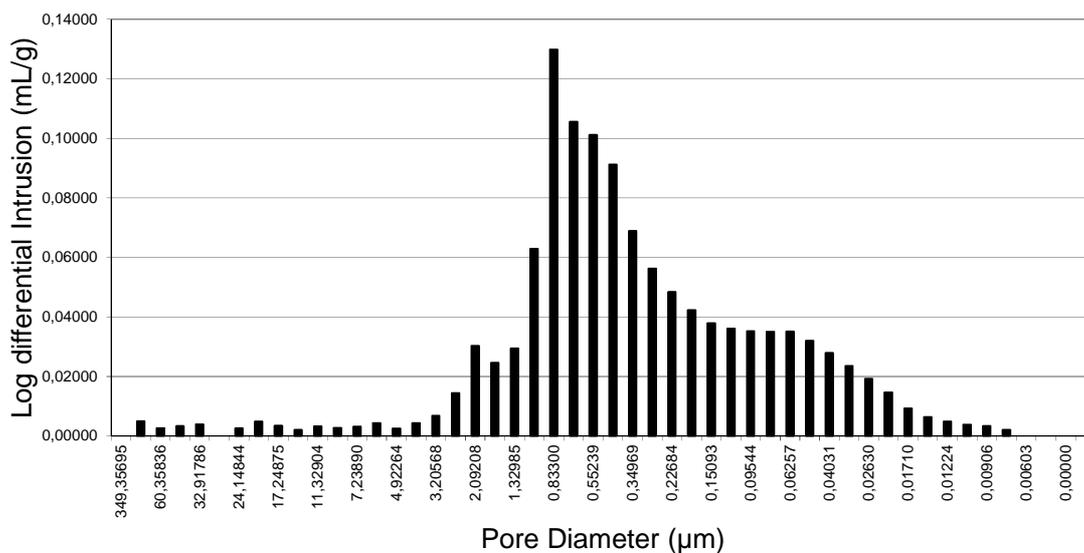


Figura 186. Distribución del tamaño de poro de EB1-20%CI, 3 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

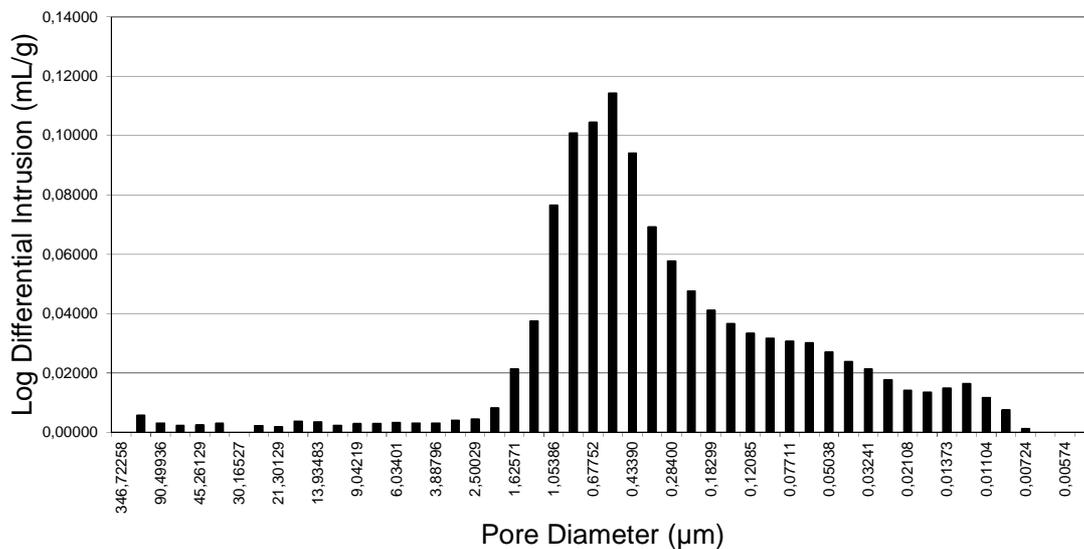


Figura 187. Distribución del tamaño de poro de EB1-20%CI, 6 meses después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

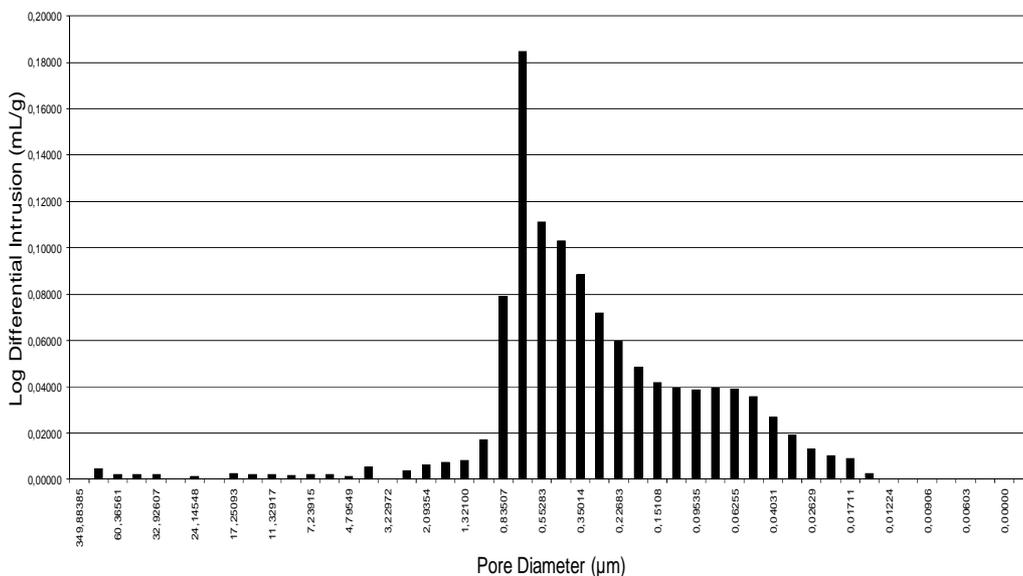


Figura 188. Distribución del tamaño de poro de EB1-20%CI, 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

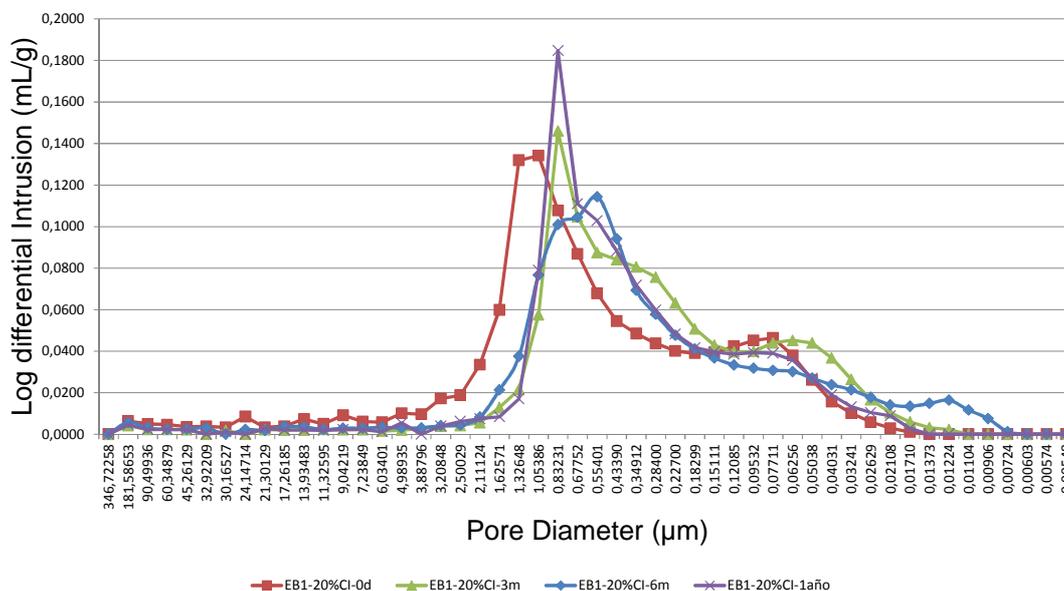


Figura 189. Comparativa de la distribución de tamaño de poro de EB1-20%CI, previo al ensayo, 3 y 6 meses y 1 año después de someterlo a ciclos de humedad-sequedad

6.5. CONCLUSIONES RELATIVAS A LA DURABILIDAD

✓ Variabilidad dimensional de los morteros:

La expansión observada en los adicionados con escorias blancas, podría compensar parcialmente la retracción de los morteros de referencia.

✓ Eflorescencias:

La incorporación de escoria blanca a morteros, en sustituciones parciales del 10% y 20% de cemento tipo I por escoria blanca EB1 no contribuye a la aparición de eflorescencias.

✓ Humedad-sequedad:

- Los morteros con sustituciones del 10% o 20% de cemento tipo I por escoria blanca EB1 revelan que las variaciones de peso aumentan transcurridos los 30 ciclos de humedad-sequedad, debido a la hidraulicidad de la EB1, diferida en el tiempo.

- Una vez ejecutados los ciclos del ensayo, las probetas no presentan daños superficiales tales como grietas, desconchados, fisuras, imperfecciones o pérdidas de componentes, que no figurasen previamente.
- Las resistencias mecánicas a compresión obtenidas a 90 días después del ensayo de humedad-sequedad, aumentan sustancialmente para todos los casos.
- Las resistencias a compresión alcanzadas a 365 días, disminuyen ligeramente; esta disminución no es lo suficientemente acusada como para asociarlo a una pérdida importante de propiedades mecánicas, pero tampoco tan insignificantes como para considerarlas como una situación aleatoria.
- Respecto a la mineralogía, antes y después de los ensayos de humedad-sequedad, no se han observado correlaciones entre las fases cristalinas detectadas y el transcurso del tiempo.
- Durante la ejecución de los ciclos de humedad-sequedad, se produce una disminución en el diámetro de los poros de menor tamaño, con la consiguiente reducción en el tamaño de poro promedio. Este fenómeno podría obedecer a la generación de nuevos productos de hidratación, o a la precipitación de nuevas fases asociadas a la hidratación de la escoria blanca.

Como conclusión general al presente capítulo, cabe decir que la sustitución parcial de escoria blanca con CEMI hasta porcentajes en peso inferiores al 20% no lleva asociados fenómenos de deterioro ligados a la durabilidad del mortero.

CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURA

7

- 7.1. Introducción
- 7.2. Conclusiones
- 7.3. Líneas de investigación futuras

7.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo 7, se sintetizan las principales conclusiones obtenidas en el marco de la presente investigación. La exposición de las mismas se desarrolla en función de los diferentes apartados abordados:

- ✓ Caracterización de las escorias blancas
- ✓ Valorización y proceso de estabilización de las escorias blancas
- ✓ Pastas y morteros elaborados con escorias blancas
- ✓ Durabilidad de los morteros con escorias blancas

Adicionalmente, se proponen líneas de investigación futura que ayuden a continuar completando el conocimiento, generado hasta el momento, relativo a los morteros con sustituciones parciales de escoria blanca.

Durante años, se ha tratado de incorporar este subproducto industrial en los morteros procurando, además, aventajarlo en su forma técnica, económica y funcional.

Los estudios apuntan a una relación entre las propiedades físicas, químicas y mineralógicas, estrechamente relacionadas con la colada, la tipología de la escoria, las condiciones locales, las diferencias durante el proceso de fabricación, e incluso las variaciones en la chatarra, por lo que resulta conveniente una adecuada caracterización.

Además, la inestabilidad volumétrica asociada a estas escorias, ha sido comúnmente considerada como un acusado impedimento para su empleo en el ámbito de la construcción. Las investigaciones destacan la conversión de las fases del silicato bicálcico, la formación de aluminatos y la hidratación y carbonatación de la cal libre y la periclasa, como los agentes de expansión de las escorias blancas.

Aun así, este subproducto industrial muestra un potencial atractivo para su incorporación en matrices cementicias, debido a sus propiedades hidráulicas. Las conclusiones que siguen a continuación, pretenden sentar las bases de su utilización en la fabricación de morteros de albañilería.

7.2. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones se presentan agrupadas de acuerdo a los capítulos citados en el presente documento de Tesis Doctoral:

➤ **Caracterización de las escorias blancas**

- La composición química de las escorias blancas está basada, principalmente, en óxidos de calcio, aluminio y magnesio; además de sílice y alúmina, predominando una u otra en función del modo de saturación de la escoria durante el proceso de afino.
- Además de la composición química, también se ven afectadas por el proceso de afino llevado a cabo durante la producción, las propiedades físicas, morfológicas y la caracterización termogravimétrica.

- De esta manera, la escoria blanca denominada EB1 posee una mayor cantidad de alúmina, menor densidad y superficie específica y una morfología más aglomerada, frente al caso de la escoria EB2 (mayor contenido de SiO₂).

➤ **Valorización y proceso de estabilización de las escorias blancas**

- La escoria blanca saturada en alúmina (EB1), alcanza una expansión del 27% tras 80 días de ensayo, sin lograr una estabilización volumétrica. Por su parte, la escoria saturada en sílice (EB2), registra un 8% de expansión, logrando la estabilización tras 15 días de ensayo.
- La mineralogía que presentan estas escorias sugiere que la expansión está ligada a compuestos hidratados y/o carbonatados, a costa de fases con aluminio, magnesio y/o calcio, al igual que la familia de las hidrotalcitas. Son precisamente los compuestos hidratados y carbonatados, a costa de fases con aluminio, que generan expansiones a largo plazo. Este hecho explica la imposibilidad de estabilizar la escoria EB1, con un contenido elevado de aluminio en su composición original.
- La maduración acelerada en el laboratorio no logra la estabilización volumétrica, e incluso se registran valores de expansión mayores. Por lo tanto, se desaconseja el contacto con el agua (regado, humedad, etc.), siendo el objetivo, no tanto el de lograr su “inertización”, como el de comprender sus procesos químicos, al objeto de fundamentar las coherencias físico-químicas en las matrices en las que vaya a operar.
- Las mineralogías de las escorias blancas presentan, de forma predominante durante el proceso de hidratación controlada, cristales equidimensionales de calcita y otros aciculares de carboaluminato cálcico hidratado. Estos últimos podrían producir procesos expansivos cuando la hidratación tenga lugar en atmósfera abierta.

➤ **Pastas y morteros elaborados con escorias blancas**

- Si bien la escoria blanca manifiesta cierta hidraulicidad, ésta afecta a las resistencias mecánicas sólo a edades tempranas y para un grado de

sustitución inferior al 20%. Se demuestra que sustituciones parciales, en torno a un 10%, de CemI por escoria blanca inducen procesos cementantes

- De forma general, las mineralogías de las mezclas de cementos con escorias blancas revelan que, además de las fases típicas del cemento, aparecen de forma proporcional a la cantidad de escoria añadida: aluminatos tricálcicos, katoita, periclasa, amén de otros compuestos típicos de las LFS.
- Los resultados de laboratorio sobre las resistencias a flexotracción de los morteros estudiados, revelan una variabilidad aceptable en sus propiedades, tecnología y diseño del material.
- De cara a que en un futuro se contemple la adición de escorias blancas como incluida en la RC-08 (Instrucción para la recepción de cementos) de adición activa al Clinker, el valor que establece la norma ASTM C618-03 y EN 450-1:2005 para cenizas volantes como umbral mínimo de resistencias a compresión, sea el 75% del patrón toma sin duda cierta relevancia.

➤ **Durabilidad de los morteros con escorias blancas**

- La expansión constatada en los morteros con estas escorias podría compensar (parcialmente) la retracción habitual en los morteros comunes.
- Las eflorescencias no resultan potenciadas en los morteros con incorporaciones de escorias blancas.
- El ensayo de humedad-sequedad no altera en modo alguno la apariencia superficial de los morteros con escorias blancas. Las resistencias a compresión se ven incrementadas, probablemente, a causa de que el agua absorbida permanezca disponible para promover reacciones hidráulicas, y así generarse gel CSH. Se observa también una disminución del diámetro de los poros de menor tamaño y, por ende, de su tamaño promedio. Este hecho puede deberse a la generación de nuevos productos de hidratación o a la precipitación de nuevas fases asociadas a la hidratación de la escoria blanca.

A tenor de los resultados de la presente Tesis Doctoral, las escorias blancas saturadas en alúmina, manifiestan un comportamiento mecánico y durabilidad adecuados para su empleo en morteros de albañilería, siempre y cuando se traten y caractericen de forma conveniente.

7.3. LINEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURA

Se proponen líneas de investigación que ayuden a continuar completando el conocimiento generado hasta el momento, así como la posibilidad de trasladarlo a otros usos en morteros, e incluso en hormigones ya a un salto de escala prestacional (estructural, por ejemplo). Se proponen las siguientes actuaciones:

- Profundizar en el estudio del empleo de la escoria blanca, como adición de bajo coste al Cemento tipo I, para la obtención de Cemento tipo II.
- Diseñar morteros con escorias blancas competentes para otras prestaciones diferentes a las aquí analizadas (autonivelantes, proyectados, con microfibras, etc.), al objeto de mejorar su ejecución/colocación, llevando a cabo los pertinentes ensayos de durabilidad.
- Estudio de nuevos elementos de adición que permitan evaluar con seguridad posibles incrementos en el contenido de la cantidad de escoria LFS, a sustituir por cemento, en la elaboración de morteros de albañilería.
- Elaboración de hormigones con sustituciones parciales de escoria blanca por cemento o por la fracción fina de áridos. La incorporación de una fracción fina contribuye a la mejora de las prestaciones del hormigón en lo relativo a su ejecución y durabilidad, por lo que su incorporación puede tener un doble objetivo medioambiental y económico: la reutilización de un subproducto industrial resulta más barata que extraer/procesar un árido natural.
- Elaboración de hormigones combinando escorias blancas y escorias negras (primera fusión - EAF) al objeto de combinar propiedades físicas y químicas que puedan contribuir a una mejora de prestaciones.

- Análisis de lixiviación de trazas metálicas tras su estabilización en matrices cementantes.
- Estudios comparativos de escorias blancas procedentes de procesos de fabricación de acero de alta aleación y acero inoxidable.
- Profundizar en el estudio de las características hidráulicas de las escorias blancas, con el fin de emplearla como adición activa en el cemento e incorporarla al RC-08.

BIBLIOGRAFÍA

8

Se exponen las referencias bibliográficas fruto de la investigación documental realizada:

[Abu-Eishah et al., 2012] Abu-Eishah SI, El-Dieb AS, Bedir MS. Performance of concrete mixtures made with electric arc furnace (EAF) Steel slag aggregate produced in the Arabian Gulf Region. *Construct Build Mater* 34 (2012): 249-56.

[Adolfsson et al., 2007] Adolfsson D, Menad N, Vigghe E, Björkman B. Steelmakings slags as raw material for sulphoaluminate belite cement. *Advances in cement research* 19 (2007): 147-156.

[Adolfsson et al., 2011] Adolfsson D, Robinson R, Engström F, Björkman B. Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag. *Cement and concrete Research* 41 (2011): 865-571.

[AFAM 2003] Guía General de Morteros. Asociación Nacional de

Fabricantes de Morteros. www.afam.es

- [AFAM 2010]** Morteros de albañilería de diseño según su resistencia a compresión Asociación Nacional de Fabricantes de Morteros. www.afam.es
- [Aïtcin, 1994]** Aïtcin PC. Durable concrete—current practice and future trends. Concrete technology: past, present, and future. Ed. Mehta PK. ACI SP-144 (1994):83–104.
- [Akinmusuru, 1991]** Akinmusuru JO. Potential beneficial uses of steel slag wastes for civil engineering purposes. Resources, Conservation and Recycling 5 (1) (1991):73-80.
- [Akin y Yilmaz, 2002]** Akin Altun I, Yilmaz I. Study on Steel furnace slags with high MgO as additive in Portland Cement. Cem Concr Res 32 (2002):1247-9
- [Alejandro, 2002]** Alejandro Sánchez, FJ. (2002). Historia, caracterización y restauración de morteros. Tesis Doctoral Instituto Universitario de Ciencias de la Construcción de la Universidad de Sevilla.
- [Aly et al., 2011]** Aly M, Hashmi MSJ, Olabi A, Messeiry M, Hussain AI. Effect of nano clay particles on mechanical, thermal and physical behaviours of waste-glass cement mortars. Vol.528, no.27, October 2011:7991-98.
- [Amaral, 1999]** Amaral L (1999). Hormigones con escorias de horno eléctrico de arco como áridos: propiedades, durabilidad y comportamiento ambiental. Tesis Doctoral. UPC, Barcelona.
- [Anastasiou et al., 2014a]** Anastasiou E, Georgiadis Filikas K, Stefanidou M. Utilization of fine recycled aggregate in concrete with fly ash and steel slag. Construction and Building Materials 50 (2014):154-61.
- [Anastasiou et al., 2014b]** Anastasiou E, Papayianni I, Papachristoforou M. Behavior of self-compacting concrete containing ladle furnace slag and fiber reinforcement. Materials and Design 59 (2014):454-60.

- [Arredondo et al., 1983]** Arredondo F, Soria F, Alaman A. Estudio de Materiales. Revista de Obras Públicas (1983). Madrid,.
- [Arribas et al., 2010]** Arribas I, San Jose JT, Vegas I, Hurtado J, Chica J. Application of steel slag concrete in the foundation slab and basement wall of the Tecnalia kubik building. 6th European Slag Conference Proceedings. Madrid, Euroslag (2010):251-64.
- [Arribas et al., 2014]** Arribas I, Vegas I, San-José JT, Manso JJ. Durability studies on steelmaking Steel concretes. Material and Design 63 (2014):168-176.
- [Arribas 2011]** Arribas I. (2011). Estudio y diseño de hormigones estructurales basados en la incorporación de subproductos siderúrgicos: viabilidad tecnológica. Tesis Doctoral ETSI Bilbao (UPV/EHU).
- [ASTM C270-98]** Standard Specification for Mortar for Unit Masonry. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, PA. Annual Book of ASTM Standard.
- [ASTM C490-93]** Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete.
- [ASTM C596-07]** Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement.
- [ASTM C593-83]** Standard Specification for Fly Ash and Other Pozzolans for Use with Lime for Soil Stabilization.
- [ASTM C618-03]** Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
- [ASTM C666-97]** Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing.
- [ASTM C806-87]** Standard Test Method for Restrained Expansion of Expansive Cement Mortar.
- [ASTM D-2940-03]** Standard Specification for Graded Aggregate Material

For Bases or Subbases for Highways or Airports.

- [ASTM D4792-98]** Standard Test Method for Potential Expansion of Aggregates from Hydration Reactions
- [ASTM D559-03]** Standard Test Methods for Wetting and Drying Compacted Soil Cement Mixtures
- [Bai y Basheer, 2003]** Bai Y, Basheer PAM. Influence of furnace bottom ash on properties of concrete. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Structures and Buildings 156(1) (2003):85-92.
- [Bentz, 2005]** Bentz DP. Replacement of “coarse” cement particles by inert fillers in low w/c ratio concretes: II. Experimental validation. Cement and Concrete Research 35(1) (2005):185–188.
- [Bilim et al., 2013]** Bilim C, Karahan O, Duran Atis C, Ilkentapar S. Influence of admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars subjected to different curing conditions. Materials and Design 44 (2013):540–7.
- [Bosela et al., 2009]** Bosela P, N D, Obratil R, Patel A. Fresh and hardened properties of pavin concrete sith steel slag aggregate. Propiedades para firmes de hormigón fabricado con aridos siderurgicos. Carreteras: Revista técnica de la Asociacion Españols de la Carretera 4(166) (2009):55-66.
- [Bougara et al., 2010]** Bougara A, Lynsdale C, Milestone NB. Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. Cem Concrete Compos 32(4) (2010):319-24.
- [Branca et al., 2009]** Branca TA, Colla V, Valentini R. A way to reduce environmental impact of ladle furnace slag. Ironmaking and Steelmaking 36(8) (2009):597-602.
- [Brunauer et al., 1938]** Brunauer S, Emmett PH, Teller E, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938):309.

- [Burgos-Montes et al., 2013]** Burgos-Montes O, Alonso MM, Puertas F. Viscosity and water demand of limestone- and fly ash-blended cement pastes in the presence of superplasticizers. *Construction and Building Materials* 48 (2013):417-23.
- [Bushnell y Sharp, 1992]** Bushnell-Watson SM, Sharp JH. The application of thermal analysis to the hydration and conversion reactions of calcium aluminate cements. *Mater Constr* 42(228) (1992):13-31.
- [Camuñas y Paredes, 1980]** Camuñas y Paredes A. *Materiales de Construcción*. Editorial Latina Universitaria. Madrid, 1980.
- [Cao et al., 2001]** Cao HT, Bucea L, Khatri RP, Sirivivatnanon V. The resistance of mortar with supplementary cementitious materials to caustic attack. SP 199 ACI special publication 1 (2001):415-32.
- [Castellote et al., 2004]** Castellote M, Alonso C, Turrillas X, Campo J. Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. *Cem Concr Res* 34(9) (2004):1633-44.
- [Chang et al., 2005]** Chang ZT, Song XJ, Munn R, Marosszeky M. Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. *Cement Concrete Research* 35 (2005):1486-94.
- [Courard et al., 2014]** Courard L, Michel F, Perkowicz S, Garbacz A. Effects of limestone fillers on surface free energy and electrical conductivity of the interstitial solution of cement mixes. *Cement and Concrete Composites* 45 (2014):111-116.
- [Crawford y Burn, 1969]** Crawford CB, Burn RN. Building damage from expansive steel slag backfill. *Proceedings of the American Society of Civil Engineers, Journal of the Soil Mechanics Foundations Division* 95 (1969):1325-1334.
- [CRH]** Grupo CRH. www.crh.com

- [Cyr et al., 2005]** Cyr M, Lawrence P, Ringot E. Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research* 35(4) (2005):719-730.
- [Da Silveira et al., 2005]** Da Silveira No, Silva MVAM, Agrizzi E], De Lana MF. ACERITA – Steel slag with reduced expansión potential. In: *Proceedings of the 4th European slag conference: slag products-providing solutions for global construction and other markets*. Oulu, Finland: Euroslag Publication No. 3; June 20-21 2005:145-57.
- [De Guzmán et al., 2012]** De Guzmán A, Villoria P, Del Río M, García J. Methodology for quantification of waste generated in Spanish railway construction works. *Waste Management* 32(5) (2012):920-4.
- [Deneele et al., 2005]** Deneele D, De Larrard F, Rayssac E, Reynard J. Control of basic oxygen Steel slag sweeling by mixing with inert material. In: *Proceedings of the 4th European Slag conference: slag products-providing solutions for global construction and other markets*. Oulu, Finland: Euroslag Publication No. 3; June 20-21 2005:187-98.
- [Dippenaar, 2005]** Dippenaar R. Industrial uses of slag (the use and re-use of iron and steelmaking slags). *Ironmaking steelmaking* 2005;32(1):35-46.
- [Drissen y Art, 2000]** Drissen P, Art KJ. Entstehung feinkorniger Pfannenschlacken. Rep. Forschungsinstituts, FEHS, Duisburg, Germany 7(1) (2000):12-16.
- [EHE-08]** EHE. Instrucción para realización de obras de hormigón estructural. Comisión Permanente del Hormigón. Ministerio de Fomento. Madrid, 1999.
- [Emery, 1982]** Emery JJ. Slag utilization in pavement construction. In: Hotalin WW, editor. *Extending aggregate resources*. ASTM STP 774 (1982):95-118.
- [Espinosa, 1859]** Espinosa, P. C.: “Manual de construcciones de albañilería”. Imprenta Severiano Baz. Madrid, 1859.

- [Etxeberria et al., 2013] Etxeberria M, Ainchil J, Pérez ME, González A. Use of recycled fine aggregates for Controlled Low Strength Materials (CLSMs) production. *Construction and Building Materials* 44 (2013):142–8.
- [EUROCONSTRUCT 2013/2014] www.euroconstruct.org
- [EUROSLAG 2010] 6th European Slag conference. “Ferrous Slag- Resource Development for an environmentally sustainable world. Madrid 2010.
- [EUSTAT] Instituto vasco de estadística . Instituto nacional de estadística. www.eustat.es
- [EXPOMIN, 2010] www.expomin.cl
http://m2r2.expomin.cl/material_presentaciones/Worshop%20M2R2_Expomin%202010/2_Presentaciones_Presentations/16%20Abril/Panel%20IV_Practicas%20Industriales/Juan%20Martinez_CAP%20Aceros.pdf
- [Farrand y Emery, 1995] Farrand B, Emery J. Recent improvements in quality of steel slag aggregate. Informe técnico 1486, *Transportation Research Record* (1995).
- [Fernández-Jiménez y Palomo, 2009] Fernández-Jiménez A, Palomo A. Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos. *Revista ingeniería de la construcción* 24(3) (2009):213-232.
- [Frías et al., 2008] Frías M, Sabador E, Ferreiro S, Sánchez de Rojas MI, García R, Vigil R. Effect of the activation of a clay-base paper industry by-product on cement matrix behaviour. *Materiales de Construcción* 58(292) (2008):67-79.
- [Frías et al., 2010] Frías M, San-José JT, Vegas IJ. Árido siderúrgico en hormigones: proceso de envejecimiento y su efecto en compuestos potencialmente expansivos. *Materiales de Construcción* 60(297) (2010):33-46.
- [Frías et al, 2014] Frías M, Vigil R, García R, de Soto I, Medina C, Sánchez de Rojas M.I., Scientific and technical aspects of

blended cement matrices containing activated slate wastes. *Cement and Concrete Composites* 48 (2014):19–25.

[Frías y Sanchez, 2004] Frías Rojas M. and Sanchez de Rojas M.I. Chemical assessment of the electric arc furnace slag as construction material: Expansive compounds. *Cement and Concrete Research* 34 (2004):1883-1888.

[García y Horstmann, 1985] García T, Horstmann P. Hormigones y morteros sin retracción. *Revista de obras públicas* (1985):973-96.

[Gawlicki et al., 1984] Gawlicki M, Nocun-Wczelik W, Pyzalski M. Studies on the hydration of calcium aluminates. *J Therm Anal Calorim* 29(5) (1984):1005-8.

[Geiseler, 1996] Geiseler J. Use of steelworks in Europe. *Waste Manage. Res* 16(1-3) (1996):59-63.

[Geiseler y Schlosser, 1988] Geiseler J, Schlosser R. Investigation Concerning the Structure and Properties of Steel Slag. *Proceedings of the 3rd International Conference on Molten Slags and Fluxes* (1988), Scotland.

[Gleize et al., 2007] Gleize PJP, Cyr M, Escadeillas, G. Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes. *Cement and Concrete Composites* 29 (2007):80–87.

[Goldring y Juckes, 1997] Goldring DC, Juckes LM. Petrology and stability of steel slags. *Ironmak Steelmak* 24(6) (1997):447-56.

[Gosh et al., 1979] Ghosh SN, Rao PB, Paul AK, Raina K. The chemistry of dicalcium silicate mineral. *J Mater Sci* 14(7) (1979):1554-66.

[He et al., 2004] He Y, Ye G, Troczynski T, Oprea G. Hydration behavior of magnesia in binder systems for basic castables. *Can Metall Q* 43(2) (2004):173-6.

[Hewlett, 1998] Hewlett PC, editor. *LEAS's chemistry of cement and concrete*. London: Arnold Publishers; 1998.

- [Higashiyama et al., 2012]** Higashiyama H, Sappakittipakornb M, Sanoa M, Yagishita F. Chloride ion penetration into mortar containing ceramic waste aggregate. *Construction and Building Materials* 33 (2012):48–54.
- [Iguchi et al., 2001]** Iguchi Y, Narushima T, Izumi C. Calorimetric study on hydration of CaO-based oxides. *Journal of Alloys and Compounds* 321 (2001):276-281.
- [IHOBE 1999]** Sociedad pública de gestión ambiental. www.ihobe.net
- [IHOBE 2011]** Guía de la edificación y rehabilitación sostenible para la vivienda en la CAPV (2011). www.ihobe.net
- [IRIS 2013]** Informe 2013 sobre el RECICLAJE DEL ACERO en la industria siderúrgica española. www.unesid.org/IRIS2013/
- [ITEC 2014]** Instituto de tecnología de la construcción de Cataluña. www.itec.es
- [Iucolano et al., 2013]** Iucolano F, Liguori B, Caputo D, Colangelo R, Cioffi R. Recycled plastic aggregate in mortars composition: Effect on physical and mechanical properties. *Materials & Design* 52 (2013):916–922.
- [Jiménez et al., 2013]** Jiménez JR, Ayuso J, López M, Fernández JM, Brito J. Use of fine recycled aggregates from ceramic waste in masonry mortar manufacturing. *Construction and Building Materials* 40 (2013):679–690.
- [Juckes, 2003]** Juckes LM. The volume stability of modern steelmaking slags. *T I Min Metall C* 112(3) (2003):177-97.
- [Kanagawa y Kuwayama, 1997]** Kanagawa A, Kuwayama T. The improvement of soft clayey soil utilizing reducing slag produced from electric arc furnace. *Denki Seiko* 68(4) (1997):261-7.
- [Katyal et al., 1998]** Katyal NK, Ahluwalia SC, Parkash R, Sharma RN. Rapid Estimation of Free Magnesia in OPC Clinker and

- 3CaO:1SiO₂ System by Complexometry. *Cement and Concrete Research* 28(4) (1998):481-485.
- [Kwan y Li, 2013]** Kwan AKH, Li Y. Effects of fly ash microsphere on rheology, adhesiveness and strength of mortar. *Construction and Building Materials* 42 (2013):137-145.
- [Keller et al., 1994]** Kneller AW, Gupta J, Borkowski LM, Dollimore D. Determination of original free lime content of weathered iron and steel slags by thermogravimetric analysis. *Transportation Research Record* 1434, Transportation Research Board, National Research Council, Washington (1994), DC, USA.
- [Kim et al., 2012]** Kim SW, Lee YJ, Kim KH. Bond behavior of RC beams with electric arc furnace oxidizing slag aggregates. *J Asian Architect Build Eng* 11(2) (2012):359-66.
- [Koros et al., 2003]** Koros PJ. Dusts, Scale, Slags, Sludges... not Wastes, but Sources of Profits. *Metall Mater Trans B*. 34(6) (2003):769-79.
- [Lawrence et al., 2003]** Lawrence P, Cyr M, Ringot E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research* 33(12) (2003):1939-1947.
- [Lea, 1970]** Lea FM. *The chemistry of cement and concrete*, third edition. London; Edward Arnold Publishing Ltd (1970):44-5.
- [Lea, 1983]** Lea FM. *The Chemistry of cement and concrete*, third edition. Edward Arnold (1983):459. London.
- [Lea, 1988]** Lea FM. *The chemistry of cement and concrete*. Woolnough Book-binding Limited, Northants (1988), Great Britain, 3^a edición. Reprinted.
- [Lee y Nassarella, 1998]** Lee U, Nassarella CL. Formation of hexavalent chromium by reaction between slag and magnesite-chrome refractory. *Metallurgical and Material*

Transactions B29B (1998):405-410.

[Libro blanco para la minimización de residuos y emisiones] Escorias de acería. IHOBE. Sociedad Pública de Gestión Ambiental. Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente. Gobierno Vasco. Depósito Legal BI-249-99 (1999). España.

[Losañez, 2005] Losañez M. (2005). Aprovechamiento integral de escorias blancas y negras de acería eléctrica en construcción y obra civil. Tesis Doctoral ETSI Bilbao (UPV/EHU).

[Lun et al., 2011] Lun Y, Liu S, Zhou M and Liu X. Stress-Chemistry mechanism of mortars made with steel slag sand. *Advanced Materials Research* 163-167 (2011):899-903.

[Makela et al., 2012] Makela M, Paananen T, Heino J, Kokkonen T, Huttunen S, Makkonen H, et al. Influence of fly ash and ground granulated blast furnace slag on the mechanical properties and reduction behavior of cold-agglomerated blast furnace briquettes. *ISIJ International* 52(6) (2012):1101-8.

[Malhotra y Mehta, 1996] Malhotra VM, Mehta PK. *Pozzolanic and cementitious materials*. Amsterdam: Taylor and Francis (1996).

[Manso et al., 2005] Manso JM, Losañez M, Polanco JA, Gonzalez JJ. Ladle Furnace Slag in construction. *Journal of materials in civil engineering*. ASCE 17 (2005):513-518.

[Manso et al., 2011] Manso JM, Rodriguez A, Aragón A, Gonzalez JJ. The durability of masonry mortars made with ladle furnace slag. *Construction and building Materials* 25 (2011):3508-3519.

[Manso et al., 2011] Manso JM, Hernández D, Losañez M, Gonzalez JJ. Design and elaboration of concrete mixtures using steelmaking slags. *ACI Materials Journal* 108(6) (2011):673-681.

- [Manso et al, 2013]** Manso JM, Ortega-López V, Polanco JA, Setién J. The use of ladle furnace slag in soil stabilization. *Construction and Building Materials* 40 (2013):126-134.
- [Marcos y Bausá, 1879]** Marcos y Bausá R. Manual del albañil. Biblioteca Enciclopédica Popular Ilustrada. Sección 1a. Artes y Oficios (1879). Madrid.
- [Martinez y Carbajal, 2012]** Martínez D, Carbajal G. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química* 7(1) (2012):87-99.
- [Matallana, 1848]** Matallana, M. Vocabulario de arquitectura civil (1848). Madrid.
- [Matos y Sousa-Coutinho, 2012]** Matos AM, Sousa-Coutinho J. Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement. *Construction and Building Materials* 36 (2012):205-215.
- [Metha, 2000]** Metha P.K. Sulfate attack on concrete: separating myths from reality. *Concr Int* 22(8) (2000):57-61.
- [Midgley y Rao, 1978]** Midgley HG, Rao PB, Formation of stratlingite, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to the hydration of high alumina cement. *Ce.Concr.Res.* 8 (1978):169-172.
- [Monaco y Lu, 1996]** Monaco A, Lu WK. The properties of Steel slag aggregates and their dependence on the melt shop practice *Steelmaking Conference Proceedings* 79 (1996):701-711. A publication of the Iron & Steel Society. Pittsburgh.
- [Monkman et al., 2009]** Monkman S, Shao Y, Shi C. Carbonated ladle slag fines for carbon uptake and sand substitute. *J Mater Civ Eng* 21(11) (2009):657-65.
- [Montenegro et al., 2013]** Montenegro JM, Celemín-Matachana M, Cañizal J, Setién J. Ladle furnace slag in the construction of embankments: expansive behavior. *Journal of Materials in Civil Engineering* 25(8) (2013): 972-979.

- [Motz y Geiseler, 2001]** Motz, H, Geiseler J. Products of steel slags: An opportunity to save natural resources. *Waste Manage. Res.* 21 (2001):285-293.
- [Mroueh et al., 2001]** Mroueh UM, Eskola P, Laine-Ylijoki J. Life-cycle impacts of the use of industrial by-products in road and earth construction. *Waste manage* 21(3) (2001):271-7.
- [Muhmood et al., 2009]** Muhmood L, Vitta S, Venkateswaran D. Cementitious and puzzolanic behavior of electric arc furnace steel slags. *Cem concr res* 39 (2009):102-9
- [Nadeem y Pofale, 2012]** Nadeem M, Pofale A. Utilization of industrial waste slag as aggregate in concrete applications by adopting Taguchi`s approach for optimization. *Open J Civil Eng* 2 (2012):96-105.
- [Nicolae et al., 2007]** Nicolae M, Vilciu I, Zaman F. X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction. *UPB Scientific Bulletin Series B* 69(2) (2007):99-108.
- [Nonnet et al., 1999]** Nonnet E, Lequeux N, Boch P. Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. *J Eur Ceram Soc* 19(8) (1999):1575-83.
- [Norma Básica de la Edificación FL-90]** Muros resistentes de fábrica de ladrillo. Ministerio de Fomento (1999). Madrid.
- [Official Journal of the European Communities, 2003]** Council Decision of 19 December 2002. Establishing criteria and procedures for acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, 16.1.2003.
- [Older, 2000]** I. Older, Calcium Aluminate Cement, *Special Inorganic Cements*, chapter 10 (2000):173-201. E&FN Spon, London & New York.
- [Ortega et al., 2014]** Ortega V, Manso J.M, Cuesta I.I, Gonzalez J.J. The long-term accelerated expansion of various ladle-furnace basic slags and their soil-stabilization applications. *Construction and Building Materials*. In press

- [Ortega, 2011]** Ortega-López V. (2011). Aprovechamiento de escorias blancas (LFS) y negras (EAFS) de acería eléctrica en la estabilización de suelos y en capas de firmes de caminos rurales. Tesis Doctoral Escuela politécnica superior. Departamento de ingeniería civil (UBU).
- [Orús, 1985]** Orús Asso F. Materiales de construcción. Editorial Dossat (1985). Madrid.
- [Papayianni y Anastasiou, 2006]** Papayianni I, Anastasiou E. Optimization of ladle furnace slag for use as a supplementary cementing material. In: Konsta-Gdoutos MS, editor. Measuring monitoring and modeling concrete properties. The Netherlands: Springer (2006):419-26.
- [Papayianni y Anastasiou, 2007]** Papayianni, I., Anastasiou, E. Use of cementitious materials for the production of concrete. Sustainable construction materials and technologies, 11-13 June (2007): 204-8. Coventry, Special papers proceedings. Pub. UW Milwaukee CBU, .
- [Papayianni y Anastasiou, 2010]** Papayianni J, Anastasiou E. Production of high-strength concrete using high volumen of industrial by-products. Construction and Building Materials 24 (2010):1412-7.
- [Papatianni y Anastasiou, 2011]** Papayianni J, Anastasiou E. Concrete incorporating high-calcium fly ash and EAF slag aggregates. Magazine of Concrete Research 63(8) (2011):597-604.
- [Papatianni y Anastasiou, 2012]** Papayianni J, Anastasiou E. Effect of granulometry on cementitious properties of ladle furnace slag. Cement and Concrete Composites 34 (2012):400-7.
- [Patel, 2008]** Patel JP. (2008). Broader use of steel slag aggregates in concrete. PhD Thesis Cleveland State University Ohio.
- [Pellegrino y Faleschini, 2013]** Pellegrino C, Faleschini F. Experimental behavior of reinforced concrete beams with electric arc furnace slag as recycled aggregate. ACI materials Journal 110(2) (2013):197-205.

- [Piret et al.,1982]** Piret J, Legardeur A, Delmarcelle A. Utilisation de la scorie LD en construction routière. Rapport final CRM. Commission des Communautés Européennes (1982). Ed. EUR 7631 FR.
- [Plunket, 1976]** Plunkett ER. Handbook of Industrial Toxicology (1976):108-109. Chemical Publishing Co., New York, NY.
- [PNIR 2007-2015]** Plan Nacional Integrado de Residuos 2007-2015.
- [Poh et al., 2006]** Poh HY, Ghataora GS, Gharizeh N. Soil stabilization using basic oxygen slag fines. J Mater Civ Eng 18 (2006):229-40.
- [Polanco et al., 2011]** Polanco JA, Manso JM, Setién J, Gonzalez JJ. Strength and durability of concrete made with electric steelmaking slag. ACI Materials Journal 108(2) (2011):196-203.
- [Posch et al., 2002]** Posch W, Presslinger H, Hielber H. Mineralogical evaluation of ladle slag at Voestalpine Stahl GmbH. Ironmaking Steelmaking 29(4) (2002):308-12.
- [Prieto et al., 2013]** Prieto MI, Cobo A, Rodríguez A, Calderón V. Corrosion behavior of reinforcement bars embedded in mortar specimens containing ladle furnace slag in partial substitution of aggregate and cement. Construction and Building Materials 38 (2013):188-94.
- [Proctor et al., 2000]** Proctor DM, Fehling KA, Shay EC, Wittenborn JL, Green JJ, Avent C, et al. Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace and electric arc furnace steel industry slags. Environ Sci Technol 34(8) (2000):1576-82.
- [Pulido, 2005]** Pulido V. Panorama actual del mortero en España. Cemento Hormigón 882 (2005):10-15. ISSN 0008-8919.
- [Qian et al., 2002]** Qian GR, Sun D D, Tay JH, Lai ZY. Hydrothermal reaction and autoclave stability of Mg bearing RO

phase in steel slag. British Ceramic Transactions 101(4) (2002):159-164.

- [Raab et al., 2008]** Raab B, Stober S, Pollmann H. Investigations of the hydration Behaviour of pure cement phases by different synthesis methods, in: C.H.Fentiman, R.J.Mangabhai, K.L. Scrivener (Eds), Proceedings of the Centenary Conference (2008):79-92. Avignon,.
- [Ramachandran et al., 1964]** Ramachandran VS, Sereda PJ, Feldman RF. Mechanism of hydration of calcium oxide. Nature 201(4916) (1964):288-299.
- [Rao, 2001]** Rao GA. Long term drying shrinkage of mortar-influence of silica fume and size of fine aggregate. Cement and Concrete Research 31 (2001):171-5.
- [RC-08]** Instrucción para la recepción de cementos. Real Decreto 956/2008 de 06 de Junio. BOE11/09/2008.
- [Richard, 1996]** Richard N. (1996). Structure et propriétés élastiques des phases cimentières de mono aluminato de calcio. PhD thesis Université de Paris VI.
- [Rodríguez et al., 2009]** Rodríguez A, Manso JM, Aragón A, González JJ. Strength and workability of masonry mortars manufactured with ladle furnace slag. Resources, Conservation and Recycling 53 (2009):645-651.
- [Rodríguez et al., 2013]** Rodríguez A, Gutiérrez-González S, Horgnias M, Calderón V. Design and properties of plaster mortars manufactured with ladle furnace slag 52 (2013):987-994.
- [Rodríguez Largo, 2008]** Rodríguez Largo O. (2008). Valorización de un residuo industrial procedente de la industria papelera como material puzolánico. Tesis Doctoral Facultad de Ciencias Departamento de Geología y Geoquímica (UAM).
- [Rodríguez, 2008]** Rodríguez A. (2008). Fabricación de morteros de albañilería con escoria blanca de horno de cuchara y su utilización en construcción. Tesis Doctoral Escuela Politécnica Superior. Departamento de Ingeniería Civil

(UBU).

- [Roziere et al., 2009]** Roziere E, Loukili A, El Hachem R, Grondin F. Durability of concrete exposed to leaching and external sulfate attacks. *Cement and Concrete Research* 39 (2009):1188-98.
- [Rubio y Carretero, 1991]** Rubio AR, Carretero JG. La aplicación de las escorias de acería en carreteras. *Ingeniería civil* 80 (1991):5-9.
- [Safi et al., 2013]** Safi B, Saidi M, Aboutaleb D, Maallem M. The use of plastic waste as fine aggregate in the self-compacting mortars: Effect on physical and mechanical properties 43 (2013):436-442.
- [San José et al., 2014]** San José JT, Vegas I, Arribas I, Marcos I. The performance of Steel making slags concretes in the hardened states. *Materials and design* 60 (2014):612-9.
- [Sasamoto et al., 2003]** Sasamoto H, Tsubone A, Kamiya Y, Sano K. development of fishing block using EAF refining slags. *Tetsu-To-Hagane/J Iron Steel I Jpn* 89(4) (2003):461-5.
- [Serjún et al., 2013]** Serjun VZ, Mirtič B, Mladenovič A. Evaluation of ladle slag as a potential material for building and civil engineering. *Materials and technology* 47(5) (2013):543-550.
- [Setién et al., 2009]** Setién J, Hernández D, Gonzalez JJ. Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material. *Construction and Building Materials* 23 (2009):1788-94.
- [SEOPAN, 2012]** Observatorio de la construcción. www.seopan.es
- [Shaw et al., 2000]** Shaw S, Henderson CMB, Komanschek BU. Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: and

in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. *Chem Geol* 167(1-2) (2000):141-59.

[Shi y Shunfu, 2003] Shi C, Shunfu H. Cementitious properties of ladle slag fines under autoclave curing conditions. *Cement and concrete research* 33 (2003):1851-56.

[Shi y Qian, 2000] Shi C, Qian J. High performance cementing materials from industrial slags – a review. *Resour Conserv Recy* 29 (2000):195-207.

[Shi y Stegemann, 2000] Shi C, Stegemann JA. Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cement Concrete Research* 30(5) (2000):803-8.

[Shi, 2002] Shi C. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and concrete Research* 32 (2002):459-462.

[Shi, 2004] Shi C. Steel slag-its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *Journal of materials in civil engineering* 16(3) (2004):230-236.

[Shih et al., 2013] Shih P-Y, Lee P-H, Nian K-J, Lee T-C. Characterization of a mortar made with cement and slag vitrified from a MSWI ash-mix and CMP sludge. *Construction and Building Materials* 38 (2013):22–30.

[Supit et al., 2014] Supit S, Shaikh F, Sarker P. Effect of ultrafine fly ash on mechanical properties of high volume fly ash mortar. *Construction and Building Materials* 51 (2014):278–286.

[Taylor, 1997] Taylor HFW. *Cement chemistry* (1997). 2nd ed. London: Thomas Telford Editions.

[Thomas, 1983] Thomas GH. Investigations on LD slag with particular reference to its use for road construction. Final report British Steel Corporation (1983). Commission of the European Communities. Ed. EUR 8622 EN.

- [Tossavainen et al., 2007]** Tossavainen M, Engstrom F, Yang Q, Menad N, Lidstrom Larsson M, Björkman B. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. Waste management 27 (2007):1335-44.
- [Tossavainen y Forsberg, 2000]** Tossavainen, M., Forssberg, E.. Studies of the leaching behavior of rock material and slag used in road construction: a mineralogical interpretation. Steel Research 71(11) (2000):442-8.
- [Tsakiridis et al., 2008]** Tsakiridis PE, Papadimitriou GD, Tsvillis S, Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. Journal of Hazardous Materials 152(2) (2008):805-11.
- [Tufekci et al., 1997]** Tufekci M, Demirbas A, Genc H. Evaluation of steel furnace slags as cement additives. Cem Concr Res 27 (1997):1713-7.
- [UNE 83115 EX]** Áridos para hormigones. Medida del coeficiente de friabilidad de las arenas.
- [UNE EN 112-017]** Corrosión en ambiente salino
- [UNE EN 196-1]** Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- [UNE-EN 196-6:2010]** Métodos de ensayo de cementos. Parte 6: Determinación de la finura
- [UNE EN 450-1:2005]** Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad.
- [UNE EN 933-1]** Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado.
- [UNE EN 933-8]** Parte 8: Evaluación de los finos. Ensayo del equivalente de arena.
- [UNE EN 933-9]** Ensayos para determinar las propiedades geométricas

de los áridos. Parte 9: Evaluación de los finos. Ensayo de azul de metileno.

- [UNE EN 998-2]** Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 2: Morteros para albañilería
- [UNE EN 1097-6]** Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua.
- [UNE EN 1097-8]** Determinación del coeficiente de pulimento acelerado.
- [UNE EN 1744-1:2009]** “Ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos. Parte 1: Análisis químico”.
- [UNE EN 1996-1-1]** Eurocódigo 6: Proyecto de estructuras de fábrica. Parte 1-1: Reglas generales para estructuras de fábrica armada y sin armar.
- [UNE EN 12370]** Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de las sales.
- [UNE EN 12390-3:2009]** Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas.
- [UNE EN 13139]** Áridos para morteros
- [UNE EN 146507-1]** Ensayos de áridos. Determinación de la reactividad potencial de los áridos. Método químico. Parte 1: Determinación de la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato.
- [UNE 80103:1986]** Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos: Determinación de la densidad real mediante volumenómetro de Le Chatelier.
- [UNE EN 80-225]** Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio reactivo en los cementos, puzolanas y en las cenizas volantes.
- [UNE EN 80-301-88]** Cementos. Definiciones, clasificación y especificaciones.

- [UNE EN ISO 6988]** Recubrimientos metálicos y otros recubrimientos no orgánicos. Ensayo al dióxido de azufre con condensación general de la humedad.
- [UNESID 2002]** Palacios JM, Arana JL, Larburu JI. La Fabricación del Acero (2002). ISBN 84-605-7290-0; Ed. UNESID .
- [UNESID 2012]** Peso relativo industria siderúrgica por Comunidades. 2012. www.unesid.org
- [Vegas et al., 2008]** Vegas IJ, Ibañez, JA, San-José JT, Urzelai A. Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction. Waste Management 28 (2008):565-74.
- [Vegas et al., 2009]** Vegas I, Urreta J, Frías M, García R. Freeze-thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge. Construction and Building Materials 23 (2009):2862-8.
- [Vegas, 2009]** Vegas IJ, (2009). Comportamiento físico.mecánico y durabilidad de mezclas basadas en cemento Pórtland y lodos del destintado del papel activas térmicamente. Tesis Doctoral ETSI Bilbao (UPV/EHU).
- [Vitruvio, 1995]** Vitruvio Polion, M. Los Diez Libros de Arquitectura. Traducción de D. Delfín Rodríguez Ruiz y José Luis Oliver Domingo 133 (1995). ISBN 8420671339 Ed. Alianza.
- [Waligora et al., 2010]** Waligora J, Bulteel, D, Degrugilliers P, Damidot D, Potdevin JL, Measson M. Chemical and mineralogical characterization of LD converter slags: A multyanalytical techniques approach. Materials characterization 61 (2010):39-48.
- [Wang et al., 2010]** Wang G, Wang Y, Gao Z. Use of steel slag as a granular material: volume expansion prediction and usability criteria. J Hazard Mater 184(1-3) (2010):555-60.

- [Wang et al., 2013]** Wang Q, Yang J, Yan P. Cementitious properties of super-fine steel slag. *Powder Technol* 245 (2013):35-9.
- [Windholz, 1976]** Windholz M. (Ed). *The Merck Index*. Merck, Rahway (1976):976. New York.
- [World Steel Association]** www.worldsteel.org
- [Yan y Sagoe-Crentsil, 2012]** Yan S, Sagoe-Crentsil K. Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications. *Journal of Environmental Management* 112 (2012):27-32.
- [Yildirim y Prezzi, 2011]** Yildirim IZ, Prezzi M. Chemical, mineralogical, and morphological properties of Steel slag. Hindawi Publishing Corporation. *Advances in Civil Engineering* ID 463638 (2011):1-13.