

Evaluación de propiedades durables de morteros con escoria de níquel activada alcalinamente como sustituto parcial del cemento en ambientes agresivos

Natalia Esis^{1*}, Yolanda Hernández² y Oladis de Rincón²

¹Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela.

²Centro de Estudios de Corrosión. Facultad de Ingeniería., Universidad del Zulia. Maracaibo, estado Zulia, Venezuela

Correo Electrónico: natyesis@hotmail.com

Recibido: 17-01-2019

Aceptado: 22-10-2019

Resumen

La presente investigación tiene como objetivo evaluar las propiedades durables de morteros activados alcalinamente con silicato de sodio y silicato de calcio, para utilizarlos como sustituto parcial del cemento, en ambientes agresivos. Se prepararon tres mezclas de mortero con relación agua/cemento igual a 0,6: una mezcla patrón, una mezcla con 30% de sustitución de cemento por escoria de níquel activada alcalinamente con 4 % de silicato de sodio (en masa de escoria); y una mezcla con 30% de sustitución de cemento por escoria de níquel activada con 4% de silicato de calcio (en masa de escoria). Se determinaron propiedades mecánicas (resistencia a la compresión), propiedades físico-químicas (trabajabilidad, resistividad eléctrica, absorción capilar, porosidad efectiva, difusión de cloruros, carbonatación y pH) y propiedades electroquímicas (potencial de corrosión y velocidad de corrosión). Los resultados muestran que la mezcla con silicato de calcio, a los 137 días de fabricación alcanzó la resistencia mecánica de diseño. Adicionalmente, los resultados electroquímicos indican, hasta el momento, pasividad de la armadura en las mezclas evaluadas. Es necesario evaluar por mayor periodo de tiempo en el ambiente agresivo, para determinar si las probetas con silicato de calcio siguen manteniendo un comportamiento electroquímico similar a la mezcla patrón.

Palabras claves: Escoria de níquel activada alcalinamente, durabilidad de mezclas de morteros, activador alcalino, morteros con sustitución parcial del cemento.

Evaluation of durable properties of alkali-activated nickel slag mortars as partial substitutes of cement in aggressive environments

Abstract

This investigation has the objective of evaluating the durable properties of alkali-activated mortars with sodium silicate and calcium silicate, to use them as partial substitutes of cement, in aggressive environments. 3 mortar mixes were prepared: one pattern, another mix that contains 30% of substitution of cement by alkali-activated nickel slag, with 4% of sodium silicate (on mass slag), and lastly a mix that contains 30% of substitution of cement by alkali-activated nickel slag, with 4% of calcium silicate (on mass slag). To this effect the test tubes were elaborated with a water/cement relation ($w/c=0,60$). The evaluation was made through accelerated procedures and the mechanical properties, the physical-chemical properties and lastly the electrochemical properties were determined. The mix with calcium silicate like alkali, after 137 days of done the mixes, allowed to increase the mechanical resistance of design. Additionally, the electrochemical results show, until now, passivity of the rebar, however, it's recommended to perform a study for longer period of time in aggressive environment to determine if the mortars with calcium silicate like alkali maintain the same behavior, similar to the pattern.

Key words: Alkali-activated nickel slag, mortar mix durability, alkaline activator, mortars with partial substitution of cement.

Introducción

El uso de desechos industriales como sustituto parcial del cemento, ha despertado interés en distintos centros de investigación por la necesidad de reducir el impacto ambiental generado y también la dependencia que se tiene sobre los recursos naturales agregados como fuente principal en los materiales que componen el cemento. La escoria de níquel es un desecho industrial que se produce por la explotación minera de ferroníquel. Actualmente su almacenamiento ha presentado una problemática difícil de resolver.

A nivel mundial, la escoria de níquel no se ha evaluado electroquímicamente. El Centro de Estudios de Corrosión de La Universidad del Zulia ha sido pionero en la evaluación de esta escoria. En el año 2012 se comenzó un proyecto de investigación, donde Montiel [1] empleó la escoria de níquel como sustituto del cemento, evaluando el efecto de la variación de los porcentajes de sustitución de cemento por escoria, así como el comportamiento de las mezclas al utilizar diferentes relaciones a/c; encontrando que, en ambientes marinos, el uso de la escoria solo es adecuada para concretos de buena calidad (a/c = 0,4) y bajos contenidos de la misma (< 20%).

Es por ello, que surge la necesidad de mejorar las propiedades de la escoria de níquel, alcalinizándola con distintos agentes. Por lo tanto, en el año 2018 se decidió evaluar la sustitución de cemento por escoria de níquel alcalinizada, utilizando como agentes el hidróxido de sodio e hidróxido de calcio, en el cual se observó una leve mejoría con respecto a la mezcla patrón, motivado a que se empleó una concentración del 1% con respecto al peso de escoria [2].

Por tal motivo, en busca de que el comportamiento de la escoria con respecto a la mezcla patrón sean más similares, la presente investigación se basa en evaluar la durabilidad de morteros preparados con escoria de níquel activada alcalinamente como sustituto parcial del cemento en ambientes agresivos, utilizando los activadores silicato de calcio y silicato de sodio, al 4% en base a la masa de escoria.

Fundamentos teóricos

El cemento Portland posee altos porcentajes de silicatos, y en su minoría se encuentran aluminatos, ferroaluminatos y sulfatos. Las propiedades de endurecimiento del cemento se logran mediante las reacciones que se producen al mezclar este producto con agua. En la reacción química principal del cemento (Ecuación 1), los reactantes que se encuentran son los silicatos, específicamente el silicato tricálcico y el silicato dicálcico, que al reaccionar con el agua producen silicatos hidratados (responsables de la resistencia mecánica) e hidróxidos de calcio (responsables a la resistencia a la corrosión) [3].



Los materiales puzolánicos son aquellos que son ricos en óxido de silicio. Por más que la escoria de níquel no se considere como un material puzolánico, su comportamiento es similar, debido a que este desecho se encuentra compuesto, en su mayoría, por óxido de silicio.

De esta manera, al sustituir una parte de cemento por escoria, se da origen a una reacción puzolánica (Ecuación 2).



Produciéndose calcio, silicio y agua; sin embargo, en proporciones distintas, de forma que, la escoria consume el calcio del hidróxido de calcio producido por la reacción del cemento y el agua. De esta manera, se incrementa la resistencia a la compresión, pero la resistencia a la corrosión se ve afectada negativamente.

Por lo tanto, se desea aumentar la alcalinidad de la mezcla. Es por tal motivo que se decide evaluar la escoria de níquel activada alcalinamente, para mejorar sus propiedades de la escoria y asegurar que se den todas las reacciones de forma adecuada, ya que se a través de la alcalinización se elevaría la reserva alcalina.

Parte experimental

Ensayos físico-químicos, mecánicos y electroquímicos de las probetas de morteros con escoria de níquel alcalinizada con silicato de sodio y silicato de calcio

Para la elaboración de los morteros se utilizó cemento Pórtland tipo II (de la cementera “Cementos Catatumbo”); escoria de níquel proveniente del Estado Aragua (de la minera “Lomas de Níquel”), agregado fino el cual se utilizó arena de río; los agentes alcalinizantes silicato de sodio y silicato de calcio, cuya formación se debe a la mezcla entre dióxido de silicio con óxido de sodio e hidróxido de calcio respectivamente; y como agente cementante se utilizó agua de uso doméstico.

El diseño de mezcla se determinó bajo la norma ACI 211.1 [4] considerando como características primordiales el asentamiento de 10 cm y la relación $a/c=0,60$, con ello se determinó la resistencia a la compresión de diseño, la cual resultó ser $260,90 \text{ kg/cm}^2$. Se dosificaron y se calcularon las diferentes proporciones necesarias de cada elemento de la mezcla de mortero (agregado fino, cemento y agua).

Para la realización de los ensayos se diseñaron probetas con distintas características, las cuales se especifican en la Tabla 1.

Tabla 1. Dimensionamiento de las probetas para cada tipo de ensayo.

	Ensayos	Tipos de Probetas	Cantidad	Dimensiones
Mecánicos	Resistencia a la compresión	Cúbicas	36	5x5x5 (cm)
Físico-químicos	Absorción capilar y porosidad efectiva	Cilíndricas		10x5 (cm)
	Profundidad de carbonatación natural	Cilíndricas	9	10x5 (cm)
	Difusión natural de Ion Cloruro (D3)	Cilíndricas		10x5 (cm)
	Resistividad eléctrica	Cilíndricas		10x5 (cm)
Electroquímicos	Potencial de corrosión	Prismática armada		10x20x5 (cm)
	Velocidad de corrosión	Prismática armada	9	10x20x5 (cm)

Al cumplirse 24 horas luego de realizada la mezcla, fueron sacadas de moldes y envueltas en papel periódico cubiertos de agua, para luego ser ingresadas en bolsas plásticas, asegurándose que las probetas mantuvieran la humedad a lo largo del tiempo de curado, el cual fue de 28 días. Luego fueron sacadas de las bolsas plásticas y debidamente identificadas.

Resistencia a la compresión: Se realizó a los 28 días y a los 137 días de fabricación, bajo la norma ASTM C39/ C39M [5]. Se utilizó la máquina para compresión, cuya función es ejercer fuerza a la parte superior e inferior de la probeta, y de esta manera evaluar la tensión de ruptura de cada una de ellas.

Absorción capilar: Para este ensayo se utilizó el método de Fagerlund [6]. La sorción capilar es la capacidad que tiene la probeta de absorber agua a través de los poros capilares, y la porosidad efectiva, es la porosidad relacionada con los poros capilares, es decir, los que se encuentran interconectados. Para realizar este ensayo, se secan en horno a una temperatura constante de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, hasta peso constante. Luego, son recubiertas por la periferia de la probeta con parafina, dejando la cara superior e inferior desnudas. Se registra su peso inicial (W_0) y se ingresan en un recipiente cerrado que contiene en su interior una esponja saturada en agua, registrando el peso a los 5, 10, 15, 30 minutos, 1, 2, 3, 4, 5, 6 horas, y luego cada 24 horas, hasta llegar a peso constante.

pH: Este ensayo se realizó bajo la norma ASTM E70 [7], utilizando 5 gramos de muestra en polvo del núcleo de las probetas cúbicas; se disolvió en 25 mililitros de agua destilada, se agitó por 3 minutos y luego de dejó reposar por el mismo tiempo. Se filtró y el residuo acuoso obtenido se utilizó para medir la alcalinidad de la muestra, por medio de un pH metro. Para el análisis del pH se debe tomar en consideración dos factores importantes. El primero es que el cemento naturalmente posee un pH

entre 12 a 13 por los hidróxidos de calcio resultantes de la reacción del cemento con el agua [3]. Como segundo factor, el acero al encontrarse en un medio alcalino se pasiva, formando una película que protegerá a la armadura de agentes agresivos. Al sustituir una parte de cemento por escoria, la composición de hidróxidos de calcio se ve afectada, por lo que se alcaliniza para elevar las reservas alcalinas. Siendo vital la evaluación del pH de cada una de las muestras, para garantizar el buen funcionamiento de los álcalis utilizados.

Profundidad de carbonatación: Las probetas fueron colocadas en la estación de ensayos del Centro de Estudios de Corrosión de la Universidad del Zulia, la cual se encuentra en una avenida principal, donde las concentraciones del CO₂ en el ambiente son altas y constantes. Fueron expuestas durante 90 días. Al culminar el período de exposición, se cortaron transversalmente y se rociaron con fenolftaleína al 1%, luego se hicieron 12 mediciones, en cada uno de los cortes, de las zonas incoloras, lo que indica que en esa parte la probeta se encuentra carbonatada.

Difusión natural de ion cloruro (D3): Para este ensayo se utilizó la probeta cilíndrica de 10 cm de diámetro x 5 cm de longitud, a la cual se le insertó en la parte superior un tubo PVC de 3" de diámetro, con la finalidad de introducir en él 200 ml de solución de NaCl 1 M durante 90 días [8]. Al culminar ese período, las probetas fueron cortadas en lonjas de 1 cm de espesor, obteniendo 4 lonjas en total para cada probeta. Luego, fueron trituradas y al polvillo resultante se le determinó la cantidad de cloruros a través del método de Mohr.

Ensayos electroquímicos: Las probetas prismáticas utilizadas para los ensayos electroquímicos, se fabricaron con dos barras de acero de 3/8" de diámetro en su interior, recubiertas en sus extremos con pintura y dejando un área de 10 cm centrales desnudos para su evaluación. El equipo utilizado para determinar el potencial y la velocidad de corrosión fue el GECOR 10.

Luego del período de curado, las probetas fueron colocadas en el Laboratorio de Concreto del Centro de Estudios de Corrosión de La Universidad del Zulia, hasta su pasivación, es decir, valores de potenciales de corrosión más positivos de -200 mV vs. Cu/CuSO₄ [9] y de velocidad de corrosión menores a 0,1 μA/cm² [10]. Después de su pasivación fueron colocadas en la estación de ensayos del Centro de Estudios de Corrosión de La Universidad del Zulia, y rociadas semanalmente con una solución de NaCl al 3,5 %p/p. Se evaluaron durante 14 semanas, el potencial y la velocidad de corrosión, analizando la evolución del comportamiento de la armadura. La evaluación

Resultados y discusión de resultados

Caracterización de los agregados

Agregado fino: los resultados de la caracterización de los agregados se encuentran dentro de los límites permisibles, el módulo de finura de dicho agregado es de 3, la absorción es 2,16%, la humedad de 0% y el peso unitario compacto es de 1604,1038 Kg/m³.

Escoria de níquel y cemento: luego del proceso de molienda de la escoria de níquel. Se caracterizó la finura de la escoria y el cemento obteniendo así 1848 m²/Kg y 4327 m²/Kg respectivamente. También se caracterizó el peso específico obteniendo en escoria 3430 Kg/cm³ y en cemento 3000 Kg/cm³. Luego de que la escoria de níquel fue molida, se obtuvo la finura de la muestra y se encuentra por debajo del límite permisible, en comparación al valor del cemento que se posiciona por encima de este rango. El peso específico de la escoria de níquel es superior a la del cemento. Estos resultados indican que si la molienda de la escoria es superior se puede llegar a cumplir con los límites permisibles del cemento. Esta finura podría lograrse aumentando el tiempo de molido de la muestra de escoria en la máquina de ángeles.

Diseño de mezcla

A partir del asentamiento y la relación a/c que se seleccionaron, se determinó una resistencia a la compresión teórica de 260,90 kg/cm². Para 1 m³ de mortero se utilizó: 222,20 kg/m³ de agua; 341,66 kg de cemento; y 796,95 kg de agregado fino.

Trabajabilidad de las mezclas

Los agentes alcalinizantes mostraron un comportamiento adecuado, siendo incluso mejor que el patrón; la mezcla alcalinizada por silicato de calcio arrojó un valor del 99%, siendo ésta la más próxima al criterio de evaluación, que se sitúa en el 100%. De igual forma, la mezcla alcalinizada por silicato de sodio tuvo un valor del 130%, siendo la más parecida al patrón que se situó en un valor del 143%.

Resistividad eléctrica

En la Figura 1 se muestran los datos obtenidos de resistividad que se midieron por el método de Wenner a los 28 días de curado.

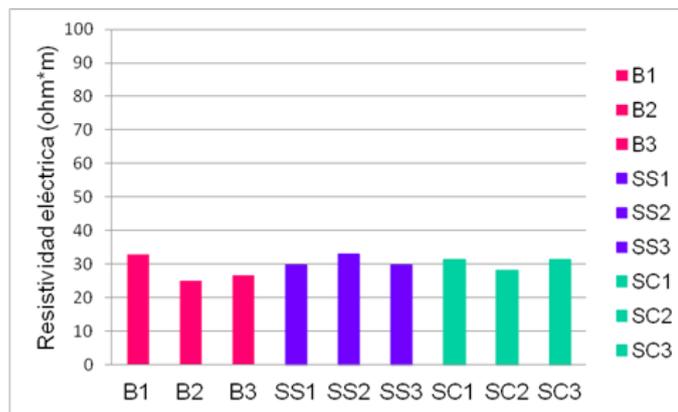


Figura 1. Resistividad eléctrica a los 28 días de curado.

Se pueden clasificar a todas las mezclas preparadas como de una alta agresividad para el acero de refuerzo [10]; lo cual era de esperarse, dada la alta relación a/c. No obstante, se nota una menor resistividad para la mezcla patrón.

Resistencia a la compresión

Con base en el diseño estructural elaborado bajo la norma ACI 211.1[4], la resistencia a la compresión que éstas presenten debe ser igual o mayor que la resistencia a la compresión teórica. En la Figura 2 se muestran los valores obtenidos.

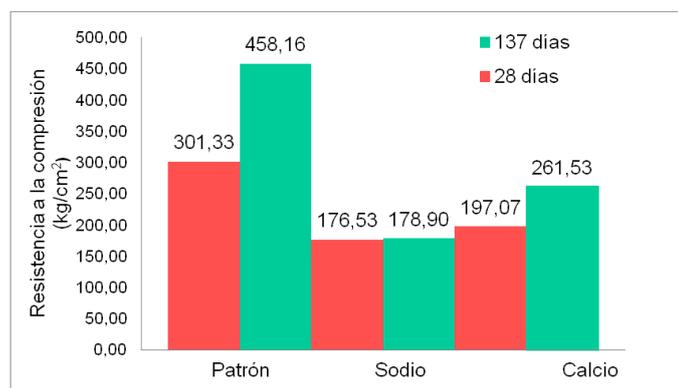


Figura 2. Resistencia a la compresión a los 28 y 137 días de curado.

A los 28 días de curado, únicamente la probeta patrón (elaborada sin escoria ni agentes alcalinizantes), alcanzó un valor promedio de 301,33 kg/cm², superando de esta manera el valor especificado en el diseño de mezcla (260,9 kg/cm²). Sin embargo, al transcurrir los días y realizar el ensayo, se obtiene

un incremento considerable. Las probetas realizadas con silicato de calcio como agente alcalinizante, alcanzan un valor promedio de 261,53 kg/cm², de acuerdo al valor especificado en el diseño de mezcla.

Absorción capilar

En la Figura 3 y 4 se observan los valores de los ensayos de porosidad efectiva y sorción capilar, respectivamente, los cuales comprenden el estudio de absorción capilar.

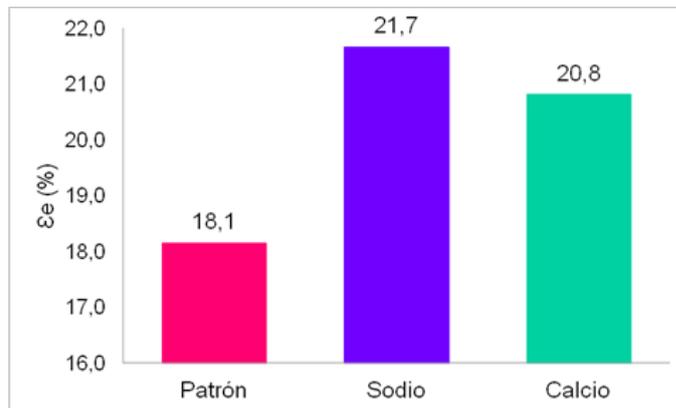


Figura 3. Porosidad efectiva de cada una de las mezclas realizadas.

En los concretos, los porcentajes de porosidad menor o iguales a 10% indican buena calidad y compacidad, porcentajes entre 10% y 15% indican concretos de moderada calidad y mayores a 15% indican concretos de durabilidad inadecuada [10]. En este estudio se realizaron morteros, por lo que los valores de porosidad permitidos serán más altos porque el agua puede penetrar con mayor facilidad por no contener agregado grueso. Comparativamente se observa que la muestra con silicato de sodio presenta la mayor porosidad entre las tres mezclas.

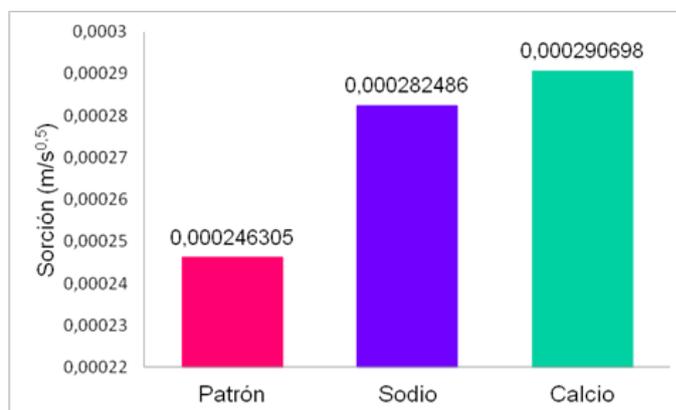


Figura 4. Valores obtenidos de sorción para cada una de las mezclas realizadas.

La relación agua cemento es un factor importante en el análisis de absorción capilar, ya que es una medida de su compacidad y mientras mayor sea ésta, mayor será la protección de la armadura.

Determinación de iones cloruros

La determinación de iones cloruros tiene una gran relación con la absorción capilar y la porosidad efectiva. Mientras más permeable y poroso sea el mortero, la penetración de agentes externos será mayor. Sin embargo, comparando los resultados en la Figura 5, el perfil de iones cloruros sigue un comportamiento similar para todas las mezclas; sin embargo, el contenido de estos iones es mucho menor

para el patrón que para las mezclas con adiciones; lo cual, como ya se indicó, era lo esperado, dada la mayor porosidad efectiva para estas últimas.

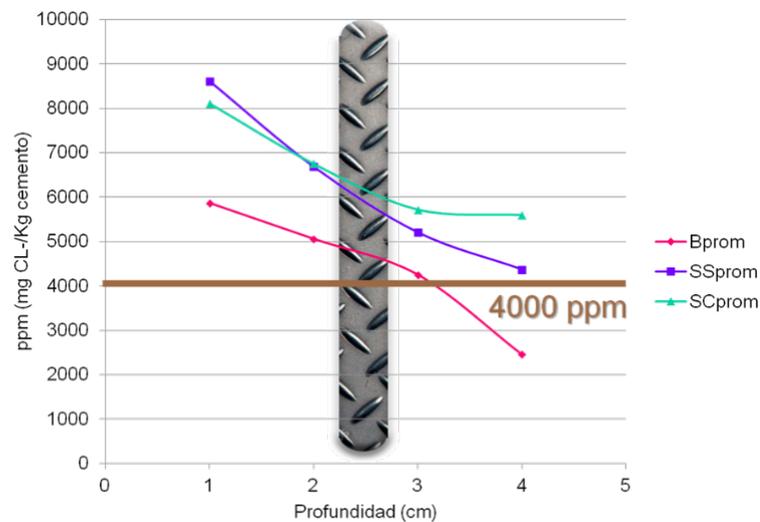


Figura 5. Perfil de los iones cloruro de las 3 mezclas elaboradas

Análisis de pH

En cuanto al pH no se observó una variación significativa; ya que en la mezcla patrón el pH fue de 12,05 y en las mezclas con sustitución fue de 11,99 y 11,87 para las que contenían calcio y sodio, respectivamente. De tal manera que, los álcalis cumplieron su papel de mantener la alcalinidad de la mezcla; no obstante, la carbonatación fue mayor en estas últimas dada la mayor porosidad efectiva.

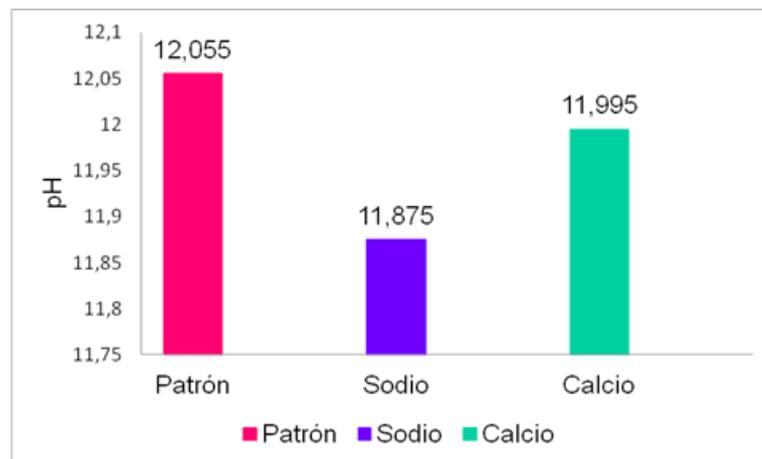


Figura 6. Evaluación del pH en los diferentes morteros.

Carbonatación natural

En la Figura 7 se observa que la probeta patrón es la menos carbonatada, siguiendo la de calcio y por último la de sodio, como era de esperarse; dado que al no tener la misma concentración de Ca, la reserva alcalina no será la misma, siempre y cuando no se incremente el contenido de Na y K.

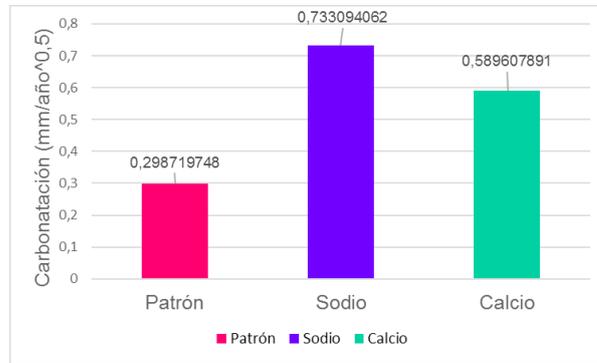


Figura 7. Velocidad de carbonatación luego de 90 días.

Potencial de corrosión y velocidad de corrosión

Al evaluar las propiedades electroquímicas (Figuras 8 y 9), factor fundamental al hablar de propiedades durables, hasta el momento de la última evaluación, todo el acero embebido en las diferentes mezclas se encuentra pasivado. No obstante, se observó una menor velocidad de corrosión en las mezclas con los álcalis. Sin embargo, es necesario esperar mayor tiempo de exposición para poder obtener resultados definitivos.

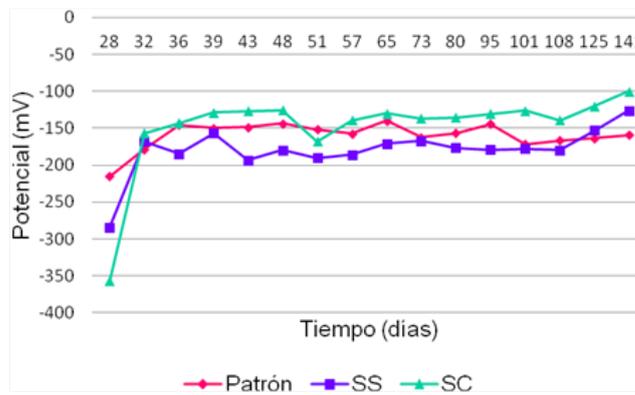


Figura 8. Variación del potencial promedio en el tiempo, de cada una de las mezclas elaboradas

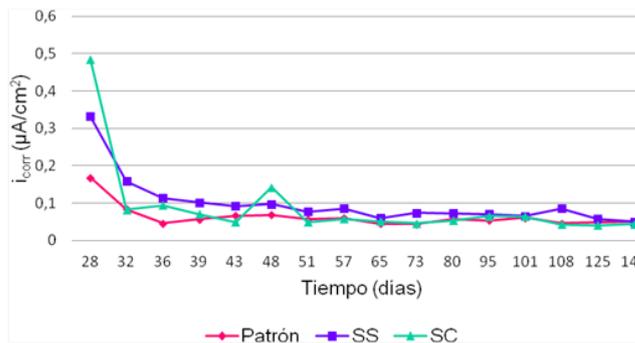


Figura 9. Variación de la velocidad de corrosión promedio en el tiempo, para cada una de las mezclas elaboradas.

A través de la Tabla 2, se puede comparar el comportamiento de las mezclas alcalinizadas con respecto a la mezcla patrón.

Tabla 2. Comparación, con respecto al patrón, del efecto de las propiedades durables en cada una de las mezclas elaboradas.

	SS	SC
Resistividad eléctrica	Mejora	Mejora
Resistencia a la compresión	No mejora	No mejora*
Absorción capilar	No mejora	No mejora
Porosidad efectiva	No mejora	No mejora
pH	Similar	Similar
Carbonatación Natural	No mejora	No mejora
Penetración iones cloruro	No mejora	No mejora
Velocidad de la corrosión	Similar	Similar
Potencial de corrosión	Similar	Similar

*Menor al patrón pero alcanzó la de diseño a los 137 días de evaluación.

Otro efecto que es importante mencionar es que, dado el alto contenido de silicatos, es posible que a mayores edades se produzcan cambios en la matriz del cemento que permitan mejorar su comportamiento; particularmente el de la mezcla que ya contiene Ca en la sustitución.

Conclusiones

Las mezclas con sustitución de 30% de cemento por escoria activada no mejoran las propiedades físico-químicas con respecto a las probetas de la mezcla patrón. A los 137 días de fabricación del concreto, el activador silicato de calcio permitió alcanzar la resistencia mecánica de diseño. Sin embargo, la activación alcalina de la escoria del níquel permitió mantener el pH del mortero, independientemente de la mezcla utilizada. Los resultados electroquímicos, obtenidos luego de 14 semanas de exposición a un ambiente marino acelerado, muestran pasividad de la armadura en todas las mezclas evaluadas; siendo menores las velocidades de corrosión en el mortero que contiene escoria de níquel activada con silicato de calcio. Por lo que se puede concluir que, la escoria de níquel activada sigue siendo una opción en la búsqueda de alternativas efectivas para la sustitución de cemento en mezclas de morteros y /o concretos.

Referencias Bibliográficas

- [1] Montiel, M., Evaluación de la durabilidad del concreto armado en ambientes marinos, utilizando escoria de níquel como sustituto parcial del cemento. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo (2012).
- [2] Bracho, M., Evaluación de escoria de níquel activada alcalinamente como sustituto parcial del cemento en concreto expuesto a ambientes agresivos. Trabajo especial de grado para optar por el título de máster en corrosión. La Universidad del Zulia (LUZ). Maracaibo, Venezuela (2018).
- [3] Escalante, J., Materiales alternativos al cemento Portland. Unidad Saltillo del Cinvestav, Mexico, (2002).
- [4] Norma ACI 211.1, Standard practice for selecting proportions for normal, heavyweight and mass concrete, (2009).
- [5] Norma ASTM C39/C39M., Método de ensayo estándar para esfuerzo de compresión en especímenes cilíndricos de concreto, (2014).

[6] Fagerlund, G., On the capilarity of concrete. Nordic Concrete Research, No 1, Oslo paper No. 6, (1986).

[7] Norma ASTM E70., Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode, (2007).

[8] RILEM TC 178-TMC., Analysis of water soluble chloride contend in concrete, (2002)

[9] Norma ASTM C 876, Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete, (1995).

[10] Durar, Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado, 2da edición, CYTED, México, (1998).