

Molienda mecánica por alta energía de minerales mexicanos para producir concreto de alto desempeño (CAD)

High energy milling (HEM) of Mexican minerals to produce high performance concrete (HPC)

María Fuentes^{1*}, Araceli Zúñiga**, Manuela Díaz**, Enrique Rocha***, Sebastián Díaz*

* Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica. MÉXICO

** Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. MÉXICO

*** Universidad Politécnica de Victoria, Tamaulipas. MÉXICO

Fecha de Recepción: 27/03/2014

Fecha de Aceptación: 02/11/2014

PAG 256-269

Resumen

Se caracterizaron química, física y mineralógicamente agregados minerales finos mexicanos, tales como: ceniza volante, microsilíce, humo de sílice, escoria granulada de alto horno (EGAH) gruesa, fina y refinada para su dosificación con cemento Portland compuesto (CPC) en su estado normal y refinado por molienda de alta energía (HEM), con el objetivo de fabricar un concreto de alto desempeño (CAD), partiendo de subproductos industriales. Los materiales fueron acondicionados con tamaños menores a #200 mallas (75µm) y algunos con partículas del orden submicrométrico para analizar el aporte en la resistencia a la compresión dentro de las mezclas. Una vez caracterizada la materia prima se determinaron los parámetros experimentales para reducir los tamaños de partícula mediante HEM del cemento Portland compuesto y la escoria granulada de alto horno. Los productos de molienda, así como los demás materiales cementantes fueron caracterizados por: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y absorción atómica. Se identificaron las fases presentes en dichos materiales, detectando una modificación en el porcentaje de las fases Alita C₃S y Belita C₂S favoreciendo la resistencia a la compresión, especialmente al moler el CPC durante 30 min por HEM. Los ensayos de resistencia a la compresión de las probetas del CAD obtenidas comprueban que la mayor resistencia a la compresión se alcanza usando humo de sílice HS.

Palabras claves: Molienda por alta energía (HEM), concreto de alto desempeño (CAD), cemento Portland compuesto (CPC) y agregados finos mexicanos

Abstract

In order to produce high performance concrete (HPC), fine Mexican mineral aggregates were characterized using chemical, physical and mineralogical procedures. Used materials included fly-ash, micro silica, silica fume, and coarse, fine and refined ground granulated blast furnace slag (GGBS), which were then dosed with Composite Portland Cement (CPC) in three forms: (1) commercially as-received, (2) as-screened and (3) after being high energy ball milled (HEM), i.e., as-milled. The materials were conditioned with less than 200 mesh (75µm) particles and with submicron particle sizes in order to analyze their contribution to the compressive strength of the paste. After characterizing the raw materials, the experimental parameters for reducing particle sizes by HEM - CPC and GGBS were determined. Milled products and other cementitious materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic absorption analyses. Different materials phases were identified, thus observing a change in the mass percentage of Alite C₃S and Belite C₂S, which promote the compressive strength of the specimens produced, provided that the CPC has been grounded by HEM for 30 min. Silica fume was proven to be the best aggregate, which triggers the compressive strength of the specimens prepared.

Keywords: High energy milling (HEM), high performance concrete (HPC), composed Portland cement (CPC), and Mexican fine aggregates

1. Introducción

Los concretos de alto desempeño CAD están compuestos esencialmente de los mismos materiales que un concreto convencional, con la diferencia significativa de las proporciones y acondicionamiento de los agregados finos, y del empleo de aditivos especiales, ya que estos son el origen de la resistencia y durabilidad. Estas características, a su vez pueden variar dado que aquellos están en función de los requerimientos estructurales de la obra de albañilería, así como de las limitaciones que señala el medio ambiente (Rivva, 2000).

Dentro de los agregados finos empleados para la elaboración del CAD se pueden incluir a los siguientes: escoria granulada de alto horno (EGAH), ceniza volante (CV), microsilíce (MS), humo de sílice (HS) y arenas de sílice.

1. Introduction

High performance concretes (HPC) are composed of essentially the same materials as conventional concrete, with the significant difference of the proportions and conditioning of fine aggregates, and the use of special additives that are responsible for strength and durability. In turn, these characteristics may vary because they are based on the structural requirements of the masonry work, and they depend on environmental restrictions as well (Rivva, 2000).

Among the fine aggregates used to produce HPC, the following were included: ground granulated blast furnace slag (GGBS), fly-ash (FA), micro silica (MS), silica fume (MF) and silica sand.

¹ Autor de correspondencia / Corresponding author:

Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Cerrada de CECATI S/N, 02250, México, D.F. Tel. 57296000, ext.68313
E-mail: sediazt@ipn.mx



Estos materiales cuentan con propiedades cementantes latentes que en conjunto con su alto contenido químico de sílice (SiO_2) y finura incrementan la resistencia a la compresión del concreto (Martínez, 2011).

La compañía Altos Hornos de México S.A. de C.V. (AHMSA) situada en Monclova, Coahuila, genera mensualmente toneladas de escoria granulada (EGAH), la que se considera como "desperdicio" y representa el 10wt% de la producción de arrabio o hierro de primera fusión generado en el alto horno. Esta escoria al ser enfriada drásticamente y granulada puede ser considerada como un subproducto industrial importante por las propiedades cementantes intrínsecas que contiene. Así, no solamente la industria cementera se puede beneficiar con el reciclado de este subproducto, sino el mismo sistema ecológico (Pierre, 1998). La EGAH es hoy reconocida mundialmente como material de reemplazo total o parcial del CPC, debido a sus propiedades cementantes y a su fabricación amigable con el medio ambiente (Escalante, 2002). Otros materiales nacionales considerados como subproductos industriales por su alto contenido de propiedades puzolánicas son la ceniza volante, la micro sílice y el humo de sílice.

Mientras que la ceniza volante (CV) se genera del proceso de gasificación del carbón en las plantas termoeléctricas, la microsílíce (MS) y el humo de sílice (HS) se obtienen de la reducción del cuarzo (SiO_2) con carbón en hornos de arco eléctrico, siendo prácticamente la finura la única diferencia entre ellos. Por consiguiente, dichos materiales se consideran como subproductos industriales potenciales ya que por sus características físicas y químicas incrementan la resistencia a la compresión del concreto elaborado con cemento Portland compuesto (CPC) (Lorenzo, 1993, Valdez, et al.2007).

El presente estudio se enfoca a la factibilidad tecnológica de subproductos mexicanos reconocidos como agregados finos, para su uso como materiales alternativos de reemplazo y acondicionamiento del CPC. De tal forma, se pretende analizar el efecto de la presencia y concentración de los diferentes agregados finos tales como: la escoria granulada de alto horno (EGAH), la ceniza volante (CV), la micro sílice (MS) y el humo de sílice (HS) para generar un tipo de concreto de alto desempeño (CAD).

2. Procedimiento experimental

La metodología establecida para desarrollar un tipo de CAD usando recursos minerales mexicanos consta de cuatro etapas:

1. Selección y acondicionamiento de la materia prima.
2. Caracterización de los productos de molienda.
3. Diseño de mezcla.
4. Resistencia a la compresión de las mezclas de CAD.

Los materiales cementantes usados presentaron tamaños de partícula menores a 200 mallas ($75\mu\text{m}$), con excepción de una mezcla de EGAH menor a 60 mallas ($250\mu\text{m}$). La Tabla 1 muestra los datos experimentales para dichas mezclas.

These materials have latent cementitious properties which, together with their high chemical silica (SiO_2) content and fineness, increase the concrete's compressive strength (Martínez, 2011).

The company of Altos Hornos de México S.A. de C.V. (AHMSA), located in Monclova, Coahuila, produces tons of granulated slag (GGBS) each month, which is considered as "waste" and represents 10wt% of the pig iron produced in the blast-furnace. When this slag is drastically cooled and granulated, it turns into a relevant industrial subproduct due to its intrinsic cementitious properties. Therefore, not only the cement industry is benefited by the recycling of this subproduct, but the ecological system itself (Pierre, 1998). Currently, GGBS is globally recognized as a total or partial replacement material for the OPC, given its cementitious properties and eco-friendly manufacturing (Escalante, 2002). Other national materials that are considered industrial subproducts due its high content of pozzolan properties are fly-ash, micro silica and silica fume.

While fly-ash (FA) is generated from the coal gasification process in thermoelectric plants, micro silica (MS) and silica fume (SF) are obtained from the reduction of quartz (SiO_2) by coal in electric arc furnaces, being fineness practically the only difference between them. Consequently, these materials are considered potential industrial subproducts, since their physical and chemical properties increase the compressive strength of concrete manufactured with composite Portland cement (OPC) (Lorenzo, 1993, Valdéz et al., 2007).

The present study deals with the technological feasibility of Mexican subproducts recognized as fine aggregates, for their use as alternative replacement and conditioning materials of OPC. Thus, the aim is analyzing the effect of the presence and concentration of different fine aggregates such as: ground granulated blast furnace slag (GGBS), fly-ash (FA), micro silica (MS), and silica fume (MF) to produce a type of high performance concrete (HPC).

2. Experimental Procedure

The methodology established to produce a HPC type using Mexican mineral resources consisted of four stages:

1. Selection and conditioning of the raw material.
2. Characterization of the milling products.
3. Mixture design.
4. Compressive strength of HPC mixtures.

The used cementitious materials had particle sizes of less than 200 mesh ($75\mu\text{m}$), except a GGBS mixture which had less than 60 mesh ($250\mu\text{m}$). Table 1 shows the experimental data for these mixtures.



Tabla 1. Parámetros de optimización de mezclas para CAD
Table 1. Mixture Optimization Parameters for HPC

Materiales/Materials	Cantidad/ Quantity
CPC	70% masa
CPC-refinado/ <i>Refined CPC</i>	30% masa
Cementante/ <i>Cementitious</i>	254 g.
Mezcla de Arenas/ <i>Sand Mixture</i>	1222.3 kg.
Agua des ionizada/ <i>Deionized Water</i>	297 ml.
Aditivo policarboxilato (PC)/ <i>Additive polycarboxylate (PC)</i>	50.4 g.

Una vez establecidos los parámetros de mezcla, se consideraron los siguientes parámetros durante su elaboración:

1. Peso específico: se procedió de acuerdo a la norma ASTM – C138 (ASTM ,2012). Para monitorear su reología.
2. Fluidez: se define aquí como la variación porcentual del diámetro de la base de un molde cónico.
3. Revenimiento o Extensibilidad: El revenimiento del mortero se determinó mediante la técnica del cono “mini-slump” según la norma ASTM C-143 (ASTM, 2012).
4. Pruebas de resistencia a compresión: Norma ASTM C-109, usando probetas cúbicas con dimensiones de 50 mm por lado.

Once the mixture parameters were established, the following parameters were considered during the manufacturing:

- 3.3 *Specific weight*: in accordance with the ASTM C-138 standard (ASTM, 2012) to monitor its rheology.
- 3.3 *Fluency*: it is defined here as the percentage variation of the diameter of the base of a conic mold.
- 3.3 *Slump or extensibility*: the extensibility of mortar was determined through the mini slump cone technique according to the ASTM C-143 standard (ASTM, 2012).
- 3.3 *Compressive strength tests*: ASTM C-109 standard, using cubic specimens of 50 mm each side.

3. Resultados

3.1 Selección y acondicionamiento de la materia prima.

Propiedades físicas de la materia prima.

En la Tabla 2 se reportan el tiempo de secado, la humedad y densidad de la materia prima seleccionada y determinada a temperatura constante. En general, el tiempo de secado aumentó dependiendo de la finura de cada material. Esto debido a que entre más fino sea el tamaño de partícula mayor será el área superficial de contacto y por ende absorberá mayor humedad, incrementando el tiempo de secado (De la Garza 2003, Arteaga 2009 y Mondragón 2013).

3. Results

3.1 Selection and Conditioning of the Raw Material.

Physical properties of the raw material.

Table 2 reports the drying time, moisture and density of the raw material selected and determined at constant temperature. In general, the drying time increased depending on the fineness of each material. The finer the size particle the greater the contact surface area and, therefore, it absorbs more moisture and increases the drying time (De la Garza 2003, Arteaga 2009 and Mondragón 2013).

Tabla 2. Tiempo de secado, porcentaje de humedad y densidad de la materia prima usada
Table 2. Drying time, moisture percentage, and density of the raw material used

Material	Tiempo de secado/ Drying Time (h)	Humedad/Moisture %	Densidad/Density (g/cm ³)
CPC	6	0.504	3.12
CPC refinado/ <i>Refined CPC</i>	8	1.821	3.12
EGAH gruesa/ <i>Coarse GGBS</i>	6	0.300	2.73
EGAH refinada/ <i>Refined GGBS</i>	7	1.100	2.73
Ceniza volante (CV)/ <i>Fly-ash (FA)</i>	6	0.606	1.85
Humo de sílice (HS)/ <i>Silica Fume (SF)</i>	7	1.107	2.24
Arena de cuarzo/ <i>Quartz Sand</i>	6	0.400	2.63
Microsílice (MS)/ <i>Micro Silica (MS)</i>	6	0.802	2.54



Molienda de la escoria granulada de alto horno (EGAH)

El análisis granulométrico de la EGAH tal como se recibió, presentó el 80% de la frecuencia acumulada con tamaños de 6000 μm , considerado tamaño grueso para ser un componente del CAD. Por tal motivo, se procedió a reducirla a un tamaño de partícula menor a 150 μm .

La Figura 1 muestra el análisis granulométrico de la EGAH fina, revelando que el 80% de frecuencia acumulada presenta tamaños de partícula del orden de 150 μm , lo que impactará con una mayor resistencia a la compresión de los productos que la contengan, en comparación con la EGAH gruesa. Lo anterior debido a que por su finura se logra una mayor área superficial y por tanto una mayor compactación/densificación.

Milling of the ground granulated blast furnace slag (GGBS)

The granulometric analysis of the GGBS as-received presented 80% of the cumulative frequency with sizes of 6000 μm , considered a coarse size for a HPC component. Therefore, it was reduced to a particle size of less than 150 μm .

Figure 1 shows the granulometric analysis of fine GGBS, revealing that 80% of the cumulative frequency presents size particles around 150 μm , which results in higher compressive strength of the products that contain it, compared with coarse GGBS. Due to its fineness, a greater surface area is obtained and, consequently, greater consolidation/densification.

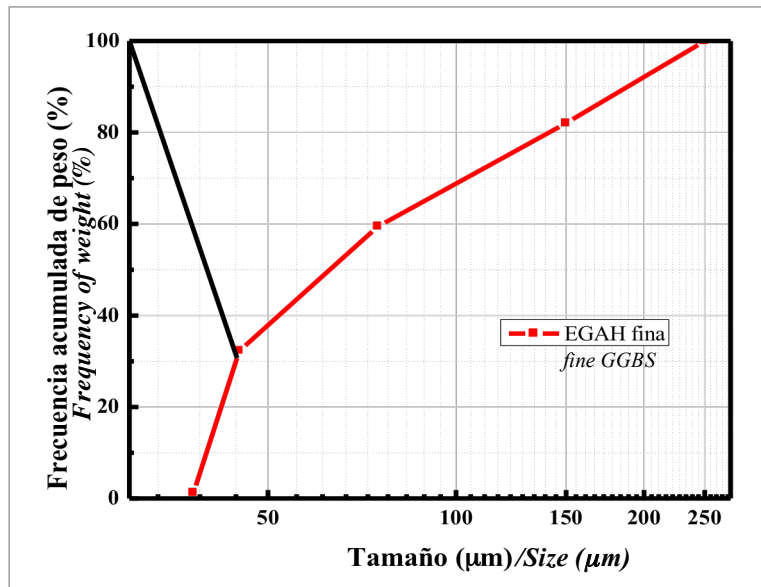


Figura 1. Granulometría de la EGAH fina, en frecuencia acumulada de peso (%)
Figure 1. Grading of fine GGBS, in cumulative frequency of weight (%)

Molienda de alta energía (HEM)

Los parámetros de molienda óptimos para lograr un refinamiento del cemento y otros minerales en el orden submicrométrico fueron basados en trabajos previos (Arteaga 2009 y Mondragón 2013).

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de molienda de alta energía del CPC y de la EGAH. Tales como: razón de llenado de bolas (J), razón de llenado de polvos (f_c) y coeficiente de llenado de polvo/intersticios (UR), velocidad, tiempo y aditivos.

High Energy Milling (HEM)

The optimal milling parameters to achieve the refinement of cement and other minerals in the submicron order were based on previous works (Arteaga 2009 and Mondragón 2013).

Table 3 shows high energy milling parameters of the OPC and GGBS, such as: ball bed filling ratio (J), powder bed filling ratio (f_c) and coefficient of powder/interstices filling (UR), speed, time and additives.

Tabla 3. Parámetros establecidos para la molienda por alta energía del CPC y EGAH
Table 3. Parameters for high energy milling of CPC and GGBS

Parámetros/Parameters	CPC/OPC	EGAH/GGBS
J	0.54	0.53
f_c	0.11	0.09
U_R	0.7	0.7
Velocidad/Speed	900 rpm	900 rpm
Tiempo/Time	30 min	30 min
Aditivo/Additive	362VW Sika-Graind/SikaGrind	HEA2-21 (Grace)



3.2 Caracterización de los productos de molienda.

Análisis químico de la materia prima.

Del análisis químico de la materia prima seleccionada realizado por absorción atómica se encontró una composición rica en óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO y Fe₂O₃), siendo estos los principales óxidos del cemento Portland. En la Tabla 4 se reporta la concentración en peso de los óxidos que constituyen la materia prima, usada para la elaboración del CAD.

3.2 Characterization of the milling products.

Chemical Analysis of the Raw Material.

From the chemical analysis of the selected raw material, performed by atomic absorption, a composition with high content of oxides was obtained (CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO y Fe₂O₃), being these the main oxides of the Portland cement. Table 4 reports the concentration in weight of the oxides that form the raw material used for the manufacture of HPC.

Tabla 4. Composición química típica de la materia prima
Table 4. Typical chemical composition of the raw material

Material	Compuestos (% peso)/Compound (weight %)				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
Cemento CPC	57.60	23.30	06.20	03.20	02.70
Cemento CPC refinado/Refined CPC Cement	49.76	29.32	05.86	03.20	02.43
Escoria (EGAH)/Slag (GGBS)	23.20	29.00	13.00	15.30	07.00
Ceniza volante (CV)/Fly-ash (FA)	02.50	60.00	24.00	06.30	02.00
Humo de sílice (HS)/Silica Fume (SF)	00.30	91.70	01.00	00.80	01.10
Microsílice (MS)/Micro Silica (MS)	00.80	96.30	00.50	02.10	00.30
Arenas de sílice/Silica Sand	00.55	96.60	01.04	00.60	00.35

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La morfología de las partículas cementantes de los componentes del CAD se obtuvo por MEB. En la Figura 2, se observa la diferencia entre los tamaños de partícula del CPC precursor (1) y CPC refinado (2), en donde la aglomeración de las partículas de este último es evidente debido a las características cohesivas que adopta el polvo al ser procesado por HEM. Este fenómeno de agregación o aglomeración de las partículas cementantes se incrementa proporcional al incremento del tiempo de molienda. Dado que la aglomeración de partículas son inducidas entre superficies con cargas eléctricas de signo contrario.

Scanning Electron Microscopy (SEM).

The morphology of the cementitious particles of HPC compounds was obtained by SEM. Figure 2 shows the difference between the particle sizes of the reference OPC (1) and the refined OPC (2), where the particle agglomeration of the latter is evident due to the cohesive characteristics adopted by the powder when processed by SEM. This agglomeration or aggregation phenomenon of the cementitious particles increases proportionally to the increase of the milling time, because particle agglomeration is induced among surfaces with opposite-sign electric charge.

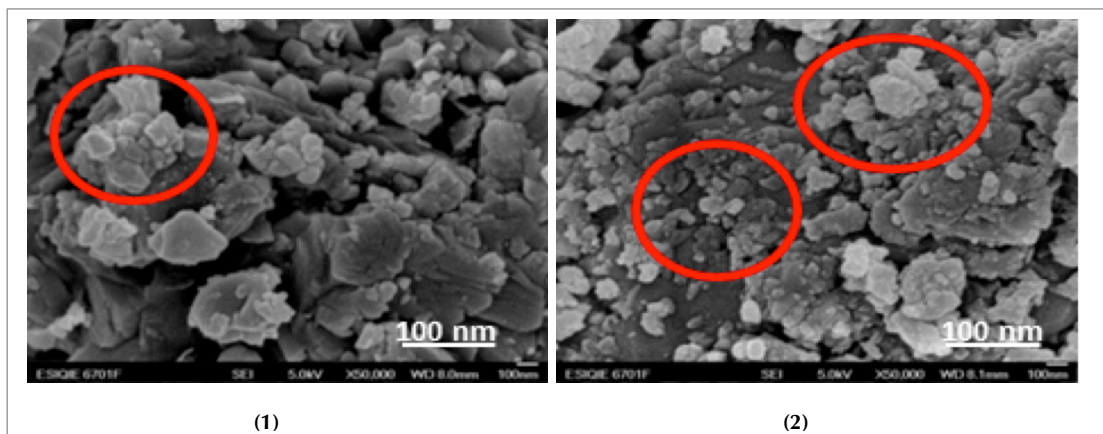


Figura 2. Micrografía del CPC (1) de referencia y CPC refinado (2), procesado por HEM
Figure 2. Micrograph of the reference OPC (1) and the refined OPC (2), processed by SEM



Es importante mencionar que a pesar de que los materiales puzolánicos, mostrados en la Figura 3 tales como la (1) CV, (2) MS y (3) HS, no poseen propiedades cementantes latentes como la EGAH, dada su finura y forma esférica, al entrar en contacto con agua reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio, evidenciado del calor liberado durante la hidratación del cemento Portland, formando compuestos de silicato cálcico hidratado (Steven et al., 2004).

It should be mentioned that, although pozzolanic materials shown in Figure 3, such as (1) FA, (2) MS and (3) SF, do not have latent cementitious properties like the GGBS, given their fineness and spherical shape; when they come into contact with water they react chemically with calcium hydroxide, derived from the heat liberated during the Portland cement hydration, thereby forming compounds of hydrated calcium silicate (Steven et al., 2004).

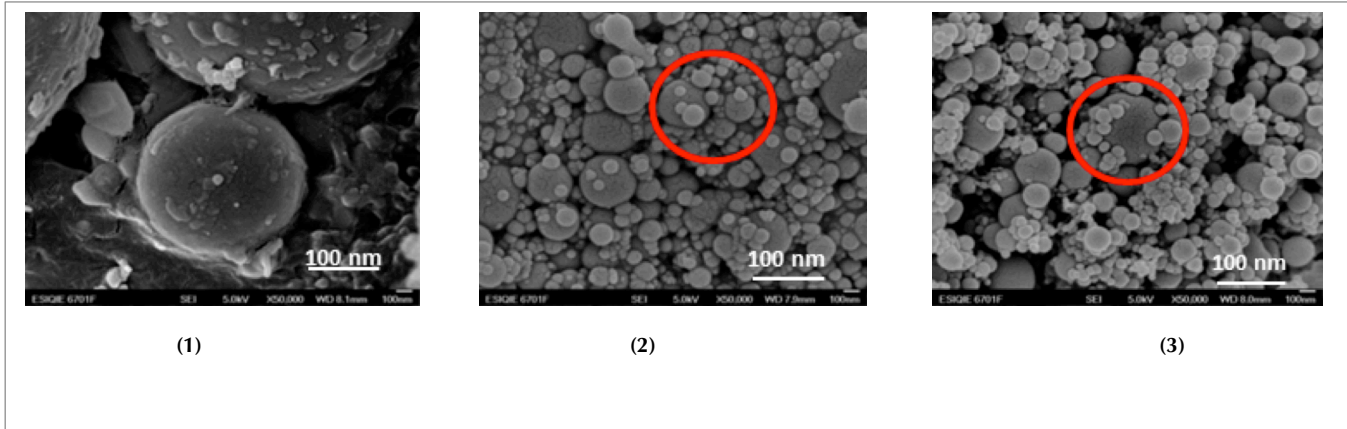


Figura 3. Aspecto y tamaño de (1) la CV, (2) MS y (3) HS usados como materiales cementantes para la elaboración del CAD
Figure 3. Appearance and size of (1) FA, (2) MS and (3) SF used as cementitious materials for the manufacture of HPC

La diferencia existente entre estos materiales puzolánicos es mínima, debido a que la CV, MS y HS presentan morfologías esféricas o globulares; es decir, que contienen cenósferas (esferas huecas) y plerósferas (esferas que en su interior contienen esferas) (Bouzoubaa, 1997 y Fernández et al., 2004). Mientras que la CV presenta tamaños en el intervalo de los 100 - 20 μ m, la MS y HS presentan tamaños menores a los 100 μ m.

The difference between these pozzolanic materials is minimal, since the FA, MS and SF have spherical or globular morphologies; that is, they contain cenospheres (hollow spheres) and plerospheres (spheres that contain spheres in the interior) (Bouzoubaa, 1997 and Fernández et al., 2004). While FA has sizes in the interval of 100-20 μ m, MS and SF present sizes of less than 100 μ m.

Uno de los beneficios de presentar formas esféricas en estos materiales es que se favorece el empaquetamiento de las partículas dentro del CAD, promoviendo la fluidez y trabajabilidad de los concretos.

One of the advantages of the existence of spherical shapes in these materials is that it favors the packing of particles inside the HPC, improving the concrete's fluency and workability.

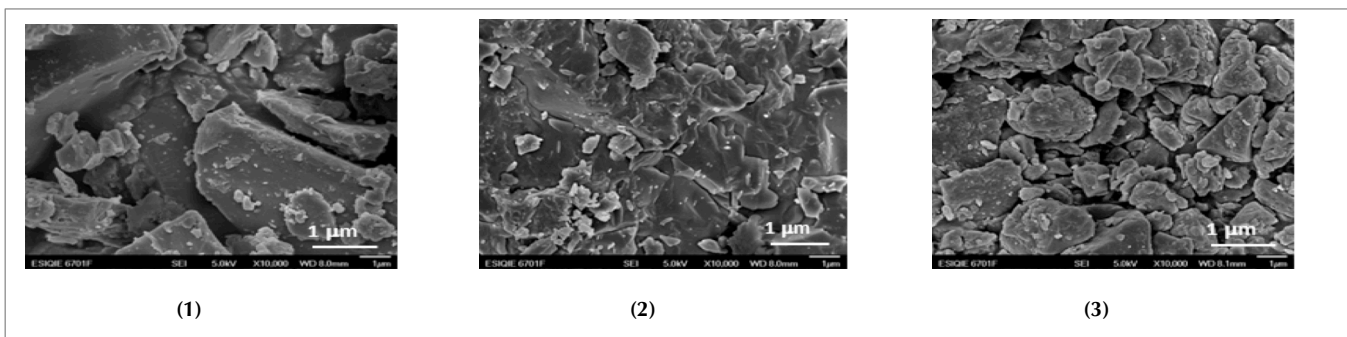


Figura 4. Micrografías de materiales cementantes usados como agregados de (1) EGAH gruesa, (2) EGAH fina y (3) EGAH refinada, en la preparación del CAD

Figure 4. Micrographs of cementitious materials used as aggregates of (1) coarse GGBS, (2) fine GGBS and (3) refined GGBS in the preparation of HPC



El aspecto de las partículas de EGAH gruesa se muestra en la Figura 4 (1), presentando tamaños de partículas mayores a $200\mu\text{m}$ y formas irregulares, lo que dificulta el empaquetamiento en las mezclas de CAD.

La EGAH fina mostrada en la Figura 4 (2) se obtuvo mediante la separación de las gruesas por tamizado, en la cual no se observan cristales de forma simétrica y definida. Por el contrario, se trata de partículas de forma irregular con bordes agudos. Este tipo de morfología es característico de las escorias con propiedades cementantes potenciales (Martínez 2009). Los bordes agudos de la EGAH fina se deben al tipo de molienda practicada cuando se procesó en un pulverizador metalúrgico (Huiwen W, 2004), obteniéndose tamaños de partícula entre $50\text{-}150\mu\text{m}$. El aspecto de las partículas de EGAH refinada se presenta en la Figura 4 (3), en donde se observan geometrías irregulares pero con bordes no tan agudos, lo que hace que algunas partículas presenten formas semi-esféricas, o al menos con bordes redondeados. Los tamaños de partícula finalmente alcanzados oscilan entre $50\text{-}100\mu\text{m}$, comparativamente con el tamaño inicial de las partículas $>200\mu\text{m}$.

Difracción de rayos X (DRX).

Una de las características que definen la velocidad de hidratación del cemento Portland es la proporción de la fase amorfa y el estado cristalino presentes. Es por ello que antes de realizar la hidratación del cemento Portland, se caracterizaron las fases mineralógicas del mismo, las cuales determinan las propiedades químicas y mecánicas finales del producto fraguado. En el análisis cuantitativo de las fases se parte de la composición mineralógica típica del cemento, la cual varía entre: 50-70% Alita, 15-30% Belita, 5-10% Celita y 5-10% Felita. En esta investigación se monitorearon exclusivamente aquellas fases que se observaron modificar su concentración en mayor proporción durante el proceso de molienda (HEM); es decir, alita y belita. Estas fases son conocidas por su polimorfismo (Jadhav R. et al. 2011). De tal forma, la fase Alita presentó los estados: monoclinico M, triclinico T y romboédrico R, mientras que la fase Belita resultó en los estados beta β y gamma γ .

La Figura 5 presenta los patrones XRD del CPC normal (tal como se recibió) y el CPC procesado por HEM. Comparando dichos resultados se observa que los picos del CPC refinado presentan menor intensidad mientras el ancho de los mismos tiende a incrementar.

The appearance of coarse GGBS particles is shown in Figure 4 (1), it has particle sizes greater than $200\mu\text{m}$ and irregular shapes, which makes packing more difficult in the HPC mixtures.

The fine GGBS shown in Figure 4 (2) was obtained by separating coarse particles by screening, where no symmetrical and defined crystals are observed, but on the contrary, irregular particles with sharp edges are evidenced. This type of morphology is characteristic of slags with potential cementitious properties (Martínez, 2009). Sharp edges of the fine GGBS are due to the type of milling performed during the metallurgical crushing processing (Huiwen, 2004), where particle sizes between 50 and $150\mu\text{m}$ were obtained. The appearance of refined GGBS particles is shown in Figure 4 (3), where irregular geometries are observed with edges that are not so sharp; consequently, some particles present semi-spherical shapes, or at least with rounded edges. Final particle sizes fluctuate between 50 and $150\mu\text{m}$, comparatively with the initial particle size of $>200\mu\text{m}$.

X-ray Diffraction (XRD).

One of the characteristics that defines the hydration speed of Portland cement is the proportion of the amorphous phase and the crystalline state. Therefore, before the hydration of Portland cement, its mineralogical phases were characterized, which determine the final chemical and mechanical properties of the hardened product. The quantitative analysis of the phases begins with the typical mineralogical composition of cement, which varies between: 50-70% Alite, 15-30% Belite, 5-10% Celite and 5-10% Felite. This research monitored exclusively the phases that modified their concentration in a larger proportion during the milling process (HEM), that is, Alite and Belite. These phases are known for their polymorphism (Jadhav et al. 2011). Thus, the Alite phase presented the following states: monoclinic M, triclinic T and rhombohedral R; while the Belite phase resulted in the beta β and gamma γ states.

Figure 5 shows the XRD patterns of ordinary OPC (as-received) and the OPC processed by HEM. When comparing these results, the peaks of the refined OPC show less intensity while their width tends to increase.

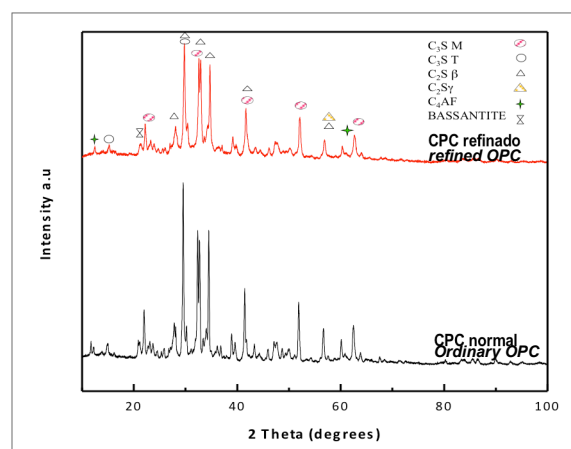


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X del polvo de cemento CPC normal y el mismo una vez refinado por HEM
Figure 5. X-ray diffraction patterns of ordinary OPC cement powder and the same once refined by HEM



Considerando el hecho que algunas fases microestructurales del cemento resultan más reactivas que otras; como la Alita C_3S lo es más que la Belita C_2 en las primeras horas de fraguado, y de acuerdo con estudios realizados por Arteaga (2009) y Fuentes (2014) se observa que la molienda en seco del CPC por alta energía extiende el grado de la reacción en estado sólido alcanzado entre las fases del cemento Portland. Es decir, la concentración final de las fases cristalinas que típicamente adopta un Clinker al final de su procesamiento por las rutas convencionales de molienda y clinkerización en el horno rotatorio se puede modificar, aún considerando la etapa del templado a que es sometido. En general, el porcentaje de las fases Alita y Belita varía dependiendo de las condiciones de molienda, principalmente por el tiempo y eficiencia de la molienda o grado de mecano-activación. De tal forma, la Belita, conocida como aquella fase que promueve la resistencia a la compresión del concreto a tiempos largos de fraguado (mayor a 1 año) se precipita más rápidamente con HEM (en aprox.1h), por lo que en los especímenes de este trabajo que contienen este agregado fino se observa una mayor resistencia a compresión en tiempos cortos (1 mes) de fraguado.

De la Figura 5, se observa, por ejemplo que el plano de difracción del polvo de CPC normal o precursor, difractado alrededor de los $48.5 (2\theta)$ grados desaparece después de la molienda, así como otros picos con menor intensidad (Mondragón, 2013). Otros cambios en el patrón de rayos X asociados con planos de difracción de la Alita y Belita, en el rango de 20 a 40 (2θ) grados principalmente se reportan en otro trabajo (Fuentes, 2014). Lo anterior refleja la transformación ocurrida entre las fases microestructurales del cemento por la acción mecánica.

La Figura 6 muestra el patrón de difracción de la ceniza volante cuyas características amorfas son evidentes del halo entre 15 y 30 (2θ) grados. Se observa que esta ceniza volante, rica en sílice (SiO_2) se compone de 3 fases cristalinas (silimanita, sílice y aluminato de sodio).

Considering the fact that some microstructural phases of the cement are more reactive than others (i.e., Alite C_3S is more reactive than Belite C_2 in the first setting hours), and according to surveys carried out by Arteaga (2009) and Fuentes (2014), dry OPC milling by high energy increases the degree of solid-state reaction between the phases of Portland cement. In other words, it is possible to modify the final concentration of the crystalline phases, typically adopted by a clinker at the end of its processing by conventional milling and clinking methods in the rotating oven, even considering the cooling stage to which it is subjected to. In general, the percentage of the Alite and Belite phases varies depending on the milling conditions, mainly by time and efficiency of the milling or mechano-activation degree. Thus, the Belite phase, which promotes the compressive strength of concrete at long setting times (more than 1 year), precipitates more rapidly with HEM (approx. 1 hour); therefore, the specimens of the present work that contain this fine aggregate show a higher compressive strength in short setting times (1 month).

Figure 5 shows, for example, that the diffraction plane of the ordinary or reference OPC powder, diffracted at approximately $48.5 (2\theta)$ degrees, disappears after milling, as other peaks of lower intensity (Mondragón, 2013). Other changes in the X-ray patterns associated with diffraction planes of Alite and Belite, in the range of 20 to 40 (2θ) degrees, are mainly reported in another work (Fuentes, 2014). This reflects the transformation occurred between the microstructural phases of the cement due to the mechanical action.

Figure 6 shows the diffraction pattern of the fly-ash whose amorphous characteristics are evident from the halo between 15 and 30 (2θ) degrees. This fly-ash, which is rich in silica (SiO_2), is composed of 3 crystalline phases (sillimanite, silica and sodium aluminate).

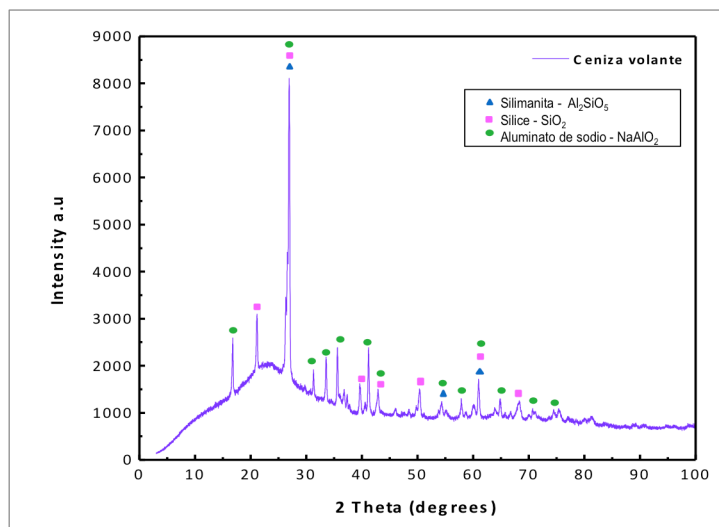


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X del polvo de ceniza volante CV
Figure 6. X-ray diffraction pattern of the fly-ash (FA) powder



Del patrón de difracción de la CV se observa que el aluminato de sodio y la sílice son las fases predominantes, siendo esta última la fase que representa la propiedad cementante de este material ya que es el compuesto que aporta la resistencia a la compresión del concreto.

Por otro lado, la EGAH es un material silicoaluminoso que debido al proceso del que proviene tiende a ser un material altamente vítreo. La Figura 7 muestra el patrón de difracción de la EGAH. Una característica importante es la formación de un halo amorfo en un rango de 20 a 40 (2θ) grados. Se observan reflexiones débiles que corresponden a la Melilita (Sánchez, 2012), la cual es una fase típica de la EGAH.

The FA diffraction pattern shows that the sodium aluminate and the silica are the predominant phases, the latter being the phase that represents the cementitious property of this material, since it is the compound that provides the concrete's compressive strength.

Furthermore, the GGBS is a silico-aluminous material, which tends to be a highly vitreous material due to the process from which it comes from. Figure 7 shows the GGBS diffraction pattern. An important characteristic is the formation of an amorphous halo in a range of 20 to 40 (2θ) degrees. Weak reflections are observed which correspond to melilite (Sánchez, 2012), which is a typical GGBS phase.

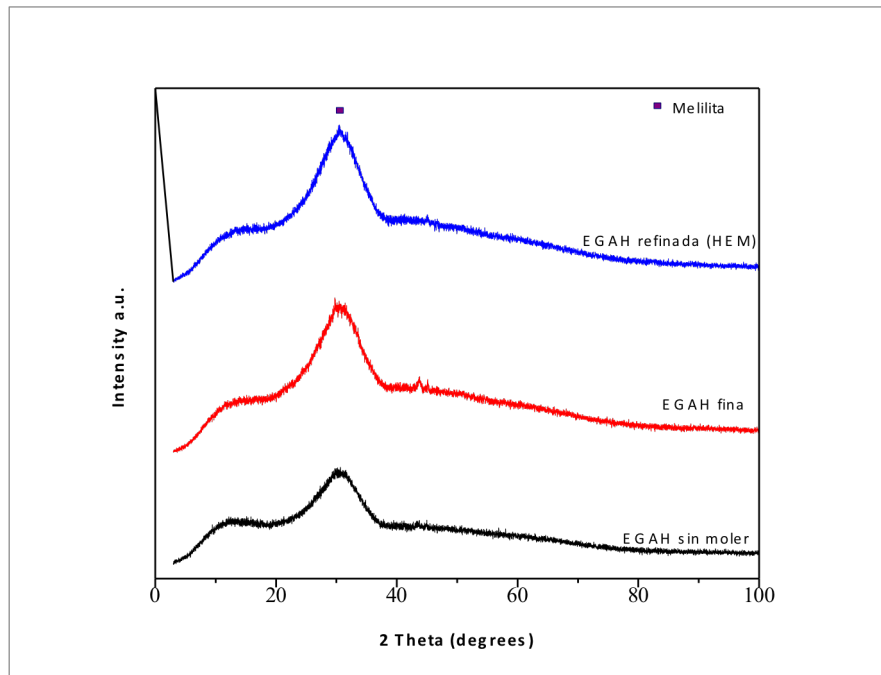


Figura 7. Patrones de difracción de rayos X del polvo de EGAH en tres condiciones; sin moler (tal como se recibió), fina (o tamizada) y refinada (molida por HEM)

Figure 7. X-ray diffraction patterns of GGBS powder in three conditions: without milling (as-received), fine (or as-screened) and refined (as-milled by HEM).

El halo amorfo formado en la base de dichos patrones de difracción es alusivo a la cal, la magnesia, la sílice y la alúmina; los cuales coexisten y permanecen en forma vítrea posterior al enfriamiento súbito de la EGAH. De tal forma que cuando este material es molido finamente, la EGAH resultante adquiere propiedades puzolánicas y cementantes especiales. Es decir, adopta un comportamiento químico altamente reactivo.

La Figura 8 muestra el patrón de difracción de rayos X del polvo humo de sílice, que revela la existencia de un material eminentemente amorfo, dado el halo de sílice entre 15 y 30 (2θ) grados. También se detecta CaO_2 y trazas de SiC. La presencia de compuestos con Si, Ca y C hace que este material desarrolle propiedades cementantes potenciales y por tanto proporcione al concreto alta resistencia a la compresión.

The amorphous halo formed at the base of these diffraction patterns refers to the lime, magnesia, silica and alumina, which coexist and remain in vitreous form after the sudden cooling of the GGBS. Thus, when this material is finely milled, the resulting GGBS develops special pozzolanic and cementitious properties. That is, it adopts a highly reactive chemical behavior.

Figure 8 shows the X-ray diffraction pattern of the silica fume powder, which reveals the existence of an eminently amorphous material, given the silica halo between 15 and 30 (2θ) degrees. CaO_2 and SiC traces are also detected. The presence of compounds with Si, Ca and C is responsible for developing potential cementitious properties in this material and, therefore, it provides high compressive strength to the concrete.



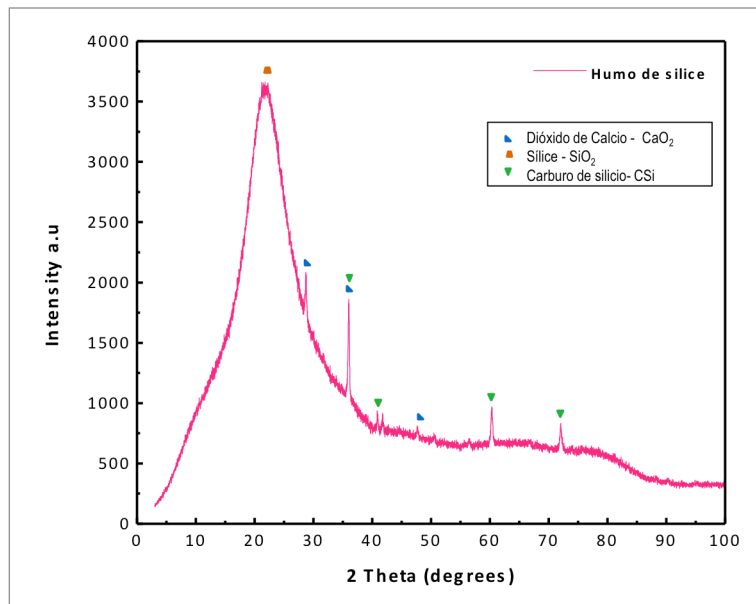


Figura 8. Patrón de difracción de rayos X del polvo humo de sílice HS
Figure 8. X-ray diffraction pattern of silica fume (SF) powder

La Figura 9 muestra el patrón de difracción de rayos X de la micro sílice MS, siendo también este un material amorfo que forma el halo entre 15 y 30 (2θ) grados. En contraste con el humo de sílice, aquí se detectan reflexiones de CaO₂ y SiC menores.

Figure 9 shows the X-ray diffraction pattern of micro silica (MS), which is also an amorphous material that forms the halo between 15 and 30 (2θ) degrees. In contrast to the silica fume, minor reflection of CaO₂ and SiC are detected here.

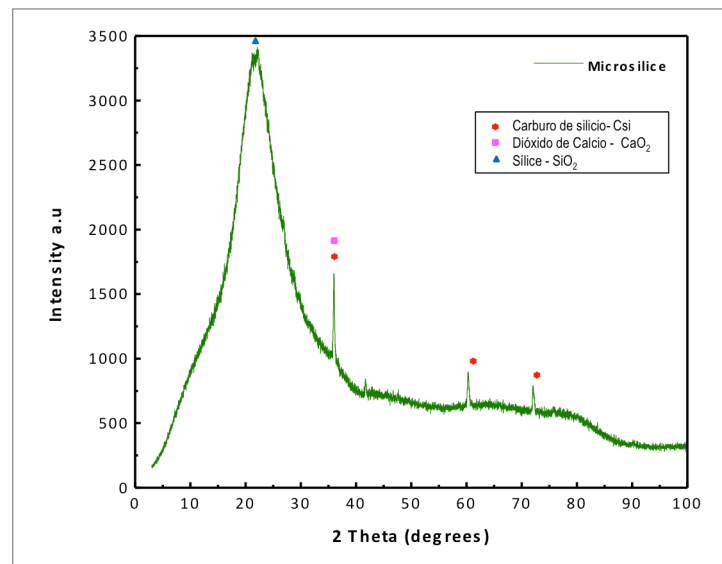


Figura 9. Patrón de difracción de rayos X del polvo de micro sílice MS
Figure 9. X-ray diffraction pattern of micro silica (MS) powder

Comparativamente, a pesar de que la MS presentó las mismas fases que el HS, se le considera al primero un material con propiedades cementantes más limitadas, ya que además de la mayor área superficial del humo, la cantidad de CaO₂ presente en MS es menor. La intensidad de los picos de difracción de la sílice en MS así como la de las demás fases presentes, comparadas con las de HS son menores.

Comparatively, even though the MS presented the same phases as the SF, the first is considered a material with more limited cementitious properties, since in addition to the greater surface area of the fume, the amount of CaO₂ in the MS is smaller. The intensity of the diffraction peaks of the silica in the MS, as well as of the other phases present, is lower compared to the SF.



Así, la relación de concentración entre $\text{SiO}_2/\text{CaO}_2$ definitivamente es mejor para el HS e impacta en la formación de Alita y Belita, lo que confiere una mejor resistencia a la compresión del producto fraguado, a través del silicato de calcio hidratado SCH.

3.3 Diseño de mezcla.

Además de la selección y acondicionamiento de los materiales, el diseño de mezcla es una actividad muy importante para la fabricación del CAD, debido a que se deberá lograr la sinergia de las propiedades intrínsecas y extrínsecas de los minerales base, agregados y aditivos reactantes. Para lograr un concreto o mortero con características especiales se deben tomar en cuenta las siguientes características (Steven, 2004): trabajabilidad, durabilidad, y economía.

Trabajabilidad: Entendida como la propiedad de la mezcla o pasta de cemento en estado fresco para poder ser colocado y compactado con acabado adecuado, para preparar concretos y/o morteros. Cuando la mezcla de concreto es trabajable, ésta no presenta sangrado (migración de agua hacia la superficie provocando sedimentación). En la fabricación del CAD es importante resaltar que debe existir un equilibrio físico-químico entre la finura del material y la relación de agua/aditivo(s), lo que evita el sangrado. La Figura 10 muestra el comportamiento de las diferentes mezclas del CAD, señalando las propiedades básicas que afectan la trabajabilidad, tales como: fluidez (F), revenimiento (R) y peso volumétrico (PV).

Thus, the concentration ratio between $\text{SiO}_2/\text{CaO}_2$ is definitely better for the SF and it affects the formation of Alite and Belite, which gives a better compressive strength to the hardened product, through the hydrated calcium silicate (HCS).

3.3 Mixture design.

In addition to the selection and conditioning of materials, the design of the mixture is a very important activity in the HPC manufacturing, because the synergy of intrinsic and extrinsic properties of the base minerals, aggregates and reactant additives has to be achieved. In order to obtain a concrete or mortar with special features, the following characteristics have to be taken into account (Steven, 2004): workability, durability and economy.

Workability: It is understood as the property of the fresh mixture or cement paste to be placed and compacted with proper finishing, in order to prepare concrete and/or mortar. The concrete mixture is said to be workable when it does not produce bleeding (water migration to the surface, thereby provoking sedimentation). In the HPC manufacturing, it is important to point out that there must be a physical-chemical balance between the fineness of the material and the water/additive(s) ratio, which prevents bleeding. Figure 10 shows the behavior of the different HPC mixtures, indicating the basic properties that affect workability, such as: fluency (F), slump (S) and volumetric weight (VW).

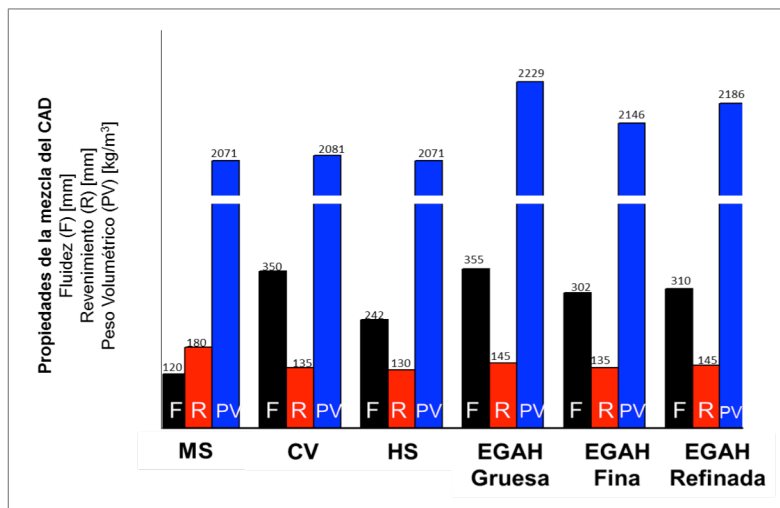


Figura 10. Trabajabilidad de las diferentes mezclas desarrolladas para hacer CAD. Relación agua/cemento $w/c = 0.4$
Figure 10. Workability of the different mixtures for making HPC. Water/cement ratio $w/c = 0.4$.

Escalante (2002), Steven (2004) y Sánchez (2009) reportan que la adición de CV y EGAH generalmente mejora la trabajabilidad, resistencia y revenimiento de las mezclas de cemento. Argumentan que el HS reduce la trabajabilidad por lo que al usarlo se recomienda adicionar aditivos reductores de agua de alto rango para mantener su trabajabilidad. Esto se puede apreciar claramente en la Figura 10, ya que las mezclas de CV y EGAH (gruesa y refinada) presentan mayor fluidez.

Escalante (2002), Steven (2004) and Sánchez (2009) report that the addition of FA and GGBS generally improves the workability, strength and slump of cement mixtures. They argue that the SF reduces workability, therefore, if used, it is recommended to addition high-range water-reducing additives to keep the workability. This can be clearly appreciated in Figure 10, since the FA and GGBS mixtures (coarse, fine and refined) present higher fluency.



Resistencia a la compresión.

En los concretos y morteros, el valor en la magnitud de la resistencia a la compresión es uno de los parámetros que predice de manera indirecta su durabilidad, la que se mide bajo norma en condiciones especiales. Para observar el comportamiento de estos, se construyó la Figura 11, donde resulta evidente que desde el primer día hasta los 28 días de fraguado las mezclas CAD muestran tendencias de alta resistencia a la compresión. No obstante, apesar de desarrollar valores de resistencia relativamente bajos, las mezclas preparadas con EGAH superan los valores promedio del concreto convencional (20 MPa).

Compressive Strength.

In concretes and mortars, the value of the compressive strength magnitude is one of the parameters that indirectly predicts its durability, which is measured according to the standard in special conditions. Figure 11 was built in order to observe their behavior, and it shows that from the first day of setting until day 28, HPC mixtures evidence high compressive strength tendencies. Nevertheless, although they develop relatively low strength values, mixtures prepared with GGBS exceed the average values of conventional concrete (20 MPa).

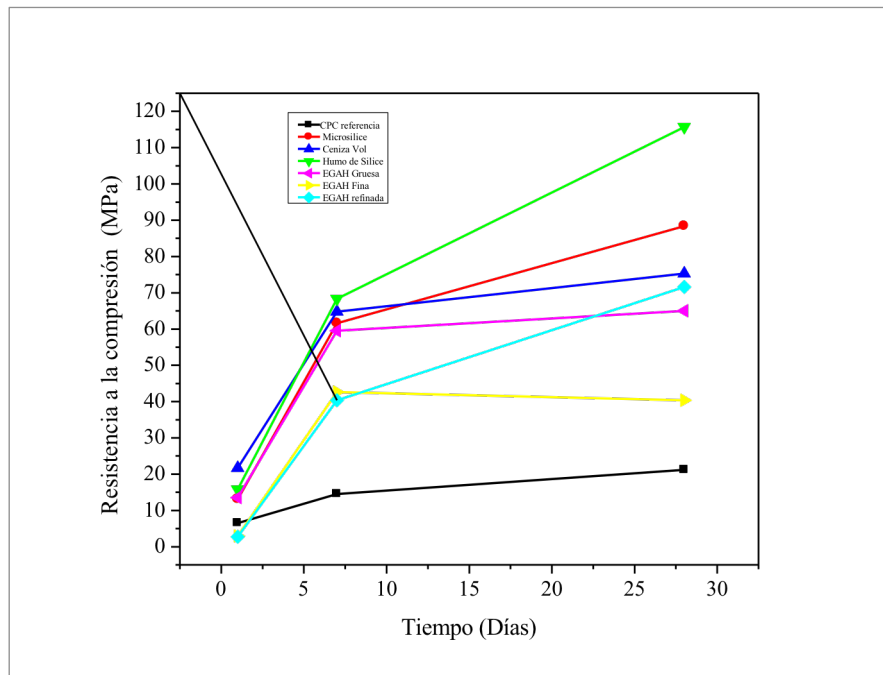


Figura 11. Resistencia a compresión de especímenes CAD desarrollada en función del tiempo, para las diversas mezclas analizadas. Se incluye la curva del CPC de referencia

Figure 11. Compressive strength of HPC specimens based on time, for the different mixtures analyzed. The reference OPC curve is included

De todas las mezclas CAD desarrolladas en este trabajo, se observa que aquellas con los valores más bajos de resistencia a la compresión correspondieron a las mezclas de EGAH (gruesa, fina y refinada). Sin embargo, es importante mencionar que para lograr su fraguado óptimo y desarrollar altas resistencia a la compresión, la EGAH necesita de la presencia de un activador alcalino, ya sea Na_2SiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NaOH (Escalante, 2002 y Sánchez, 2012), producto que no se usó en este trabajo.

Conforme a los resultados obtenidos, el material cementante que desarrolló los valores de resistencia la compresión más altos, y con aceptable trabajabilidad fue el HS (Figura 11). Lo anterior muy probablemente debido a que su composición química presenta altos contenidos de sílice (90% SiO_2) y una mayor proporción de CaO_2 que el MS, un tamaño de partícula monomodal extremadamente fino y una fluidéz tal que lo vuelve autocompactante.

Of all OPC mixtures developed in this work, we observe that those with the lowest compressive strength values correspond to GGBS mixtures (coarse, fine and refined). However, it should be mentioned that, in order to achieve its optimal setting and develop high compressive strengths, the GGBS needs an alkaline activator, either Na_2SiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or NaOH (Escalante, 2002 and Sánchez, 2012), a product that was not used in this work.

According to the results, the cementitious material which developed the highest compressive strength values, and with acceptable workability, was the SF (Figure 11), probably because its chemical composition has high silica contents (90% SiO_2) and a greater proportion of CaO_2 than the MS, an extremely fine unimodal particle size and a fluency that turns it into a self-compacting cementitious material.



Es decir, este tipo de compuesto cementante desarrolló una alta densidad volumétrica con el tiempo de fraguado, en contraste con otros especímenes. El HS promueve el relleno de intersticios en la mezcla aumentando la densidad y disminuyendo la permeabilidad del producto final, por lo que dicha mezcla es menos porosa; por ende, sus propiedades mecánicas y de durabilidad mejoran. Otros factores no menos importantes que intervienen para obtener altas resistencias a compresión de este tipo de CAD desarrollado, son las reacciones de transformación entre las fases Alita C_3S y Belita C_2S , que fueron inducidas durante el procesamiento por HEM, así como el tamaño y la forma esférica de las partículas, las cuales favorecen esta característica al corto y largo plazos de curado.

4. Conclusiones

En el presente estudio se analizó el beneficio de incorporar diferentes agregados minerales finos y acondicionados por molienda de alta energía HEM a una mezcla optimizada de CPC (normal y refinado), para desarrollar un tipo de concreto de alto desempeño CAD, usando recursos minerales mexicanos.

El beneficio de utilizar HEM en la fabricación del CAD, favorece el incremento de las fases Belita C_2S a expensas de la Alita C_3S en el cemento Portland compuesto (CPC) a los 30 min de molienda, siendo la fase Belita la que en principio proporciona mayor resistencia a los especímenes de concreto al corto y largo plazo.

Las mezclas de CPC enriquecidas con los diferentes agregados minerales finos y que contienen el humo de sílice exhibieron los mayores valores de resistencia a la compresión, mismos que se recomiendan para la fabricación de un tipo de CAD.

La EGAH presenta baja resistencia a la compresión a pesar de su alto contenido de fase amorfa y al refinamiento del tamaño de partícula al que fue sometida, debido a que necesita ser post-activada alcalinamente para desarrollar mejores propiedades cementantes.

Para obtener un concreto de alto desempeño (CAD) que supere la resistencia a la compresión de un concreto convencional se requiere un material cementante que presente tamaños de partícula menores a $0.5\mu m$, morfología esférica, elevados contenidos de SiO_2 , adición de CPC normal con una proporción de 30% de CPC refinado, el uso de aditivos reductores de agua, y emplear una relación a/c no mayor de 0.4. Tal es el caso de la mezcla de humo de sílice HS, usado como material cementante.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CIITEC-IPN a través del proyecto SIP-IPN; No. 20131294, por el apoyo brindado para la realización del presente estudio; a las empresas AHMSA, Sika Mexicana S.A. de C.V., y a Grace Construction Products por compartir sus laboratorios para concluir este estudio. MTFR agradece al CONACyT y al IPN por la beca otorgada en la consecución de sus estudios de doctorado.

In other words, this type of cementitious composites developed a high volumetric density with the setting time, in contrast to other specimens. The SF contributes to the filling of interstices in the mixture, thereby increasing the density and reducing the permeability of the final product; so, this mixture is less porous. Consequently, its mechanical and durability properties improve. Other equally important factors that contribute to obtain high compressive strengths in this type of developed HPC, are the transformation reactions between the Alite C_3S and Belite C_2S phases, which were induced during the HEM processing, as well as the size and spherical shape of the particles, which favor this characteristic in the short and long curing terms.

4. Conclusions

The present study analyzed the benefit of incorporating different fine mineral aggregates conditioned by high energy milling (HEM) to an optimized OPC mixture (ordinary and refined), in order to develop high-performing concrete (HPC) with Mexican mineral resources.

The advantage of using HEM in the manufacture of HPC is that it increases the Belite C_2S phases at the expense of the Alite C_3S phases in the composite Portland cement (OPC) after 30 min of milling; the Belite phase seems to provide higher strength to the concrete specimens in the short and long run.

OPC mixtures enriched with different fine mineral aggregates, which contain silica fume, showed the highest compressive strength values, and are recommended for the manufacture of a type of HPC.

The GGBS presents low compressive strength in spite of its high content of amorphous phase and the particle size refinement to which it was subjected to, since it requires a post alkaline activation for developing better cementitious properties.

In order to obtain high performing concrete (HPC) that exceeds the compressive strength of conventional concrete, a cementitious material with particle sizes less than $0.5\mu m$ is required, with spherical morphology, high contents of SiO_2 , addition of ordinary OPC with a proportion of 30% of refined OPC, the use of water-reducing additives, and a w/c ratio not higher than 0.4. This was found to be the case for the silica fume (SF) mixture, which was used as cementitious material.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank the CIITEC-IPN through the SIP-IPN project, Nr 20131294, for their support in the preparation of the present study; AHMSA companies, Sika Mexicana S.A. de C.V., and Grace Construction Products for sharing their laboratories in order to conclude this survey. MTFR thanks CONACyT and IPN for the scholarship granted to the achievement of their doctoral studies.



6. Referencias/References

- Arteaga J.C. (2009)**, "Comportamiento mecánico y caracterización de morteros elaborados con cemento Portland ultrafino", Tesis doctoral, CICATA-IPN, México.
- Bouzoubaa N., Zhang M. H., Bilodeau A., Malhotra V.M. (1997)**, "The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and Portland cement clinker", Cement and concrete research V.27 (12) pp. 1861-1874.
- De la Garza Hernán (2003)**, "Cemento portland ultra-fino de alta resistencia", Tesis maestría, CIMAV, México.
- Escalante J. I. (2002)**, "Materiales alternativos de cemento Portland", Avance y perspectiva, Vol.21, 2002, pp.79-88.
- Fernández J. A., Palomo A., Criado M. (2005)**, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement descriptive model", Cement and concrete research V.35 (6) pp. 1204-1209.
- Fuentes M. T. (2014)**, "Efecto del tamaño de partícula y agregados finos en la preparación de un tipo de concreto de polvo reactivo CPR", Tesis Doctoral, CIITEC-IPN, México.
- Huiwen W., Zhonghe S., Zongshou L. (2004)**, "Analysis of geometric characteristics of GGBS particle and their influences of cement properties", Cement and concrete research V.34 (1) pp. 133-137.
- Jadhav R. y Debnath N. C. (2011)**, "Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement" Bull. Mater. Sci., Vol. 34, No. 5, pp. 1137-1150.
- Lorenzo Ma. P. (1993)**, "Influencia de dos tipos de cenizas volantes españolas en la microestructura y durabilidad de la pasta de cemento Portland hidratado", Tesis doctorado, Universidad Complutense de Madrid, España.
- Martínez M. J. (2009)**, "Estudio de la hidratación de la escoria granulada de alto horno (EGAH) a diferentes temperaturas", Tesis Maestría, ESIQIE, México.
- Martínez R. (2011)** "Apuntes de concreto de alto desempeño", Ingeniería civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
- Pierre A., (1998) "High Performance Concrete" Ed. E & FN Spon Press.
- Mondragón M. (2013)**, "Efecto de aditivos químicos en la resistencia a la compresión del concreto de polvo reactivo (CPR)", Tesis maestría, CIITEC, México.
- Norma Americana ASTM – C138 9 (2012)**, Método de Ensayo Normalizado de Densidad (Peso Unitario), Rendimiento, y Contenido de Aire (Gravimétrico) del Concreto.
- Norma Americana ASTM – C143 (2012)**, Método de Ensayo Normalizado para Asentamiento de Concreto de Cemento Hidráulico.
- Norma Americana ASTM – C109(2012)**, Método Normalizado de Ensayo de Resistencia a Compresión de Morteros de Cemento Hidráulico (Utilizando especímenes cúbicos de 2 pulgadas o [50 mm]).
- Regoud M. (1980)**, "Structure and behavior of slag Portland hydrates", Microstructure Department C.E.R.I.L.H., 7th International Congress on the Chemistry of cement.
- Rivva E. (2000)**, "Naturaleza y Materiales del Concreto", II Congreso Nacional de Estructuras y Construcción, Capitulo Peruano del ACI, Capítulo 2 pp. 21-25.
- Sánchez R. (2012)**, "Desarrollo y caracterización de compósitos cementantes con reemplazo de escoria de alto horno para la industria petrolera", Tesis Doctoral, ESIQIE-IPN, México.
- Steven H. Beatrix K, Panarese W, Tanesi J. (2004)**, "Diseño y Control de Mezclas de Concreto", Portland Cement Association, 1ª Ed., Capítulo 5, pp, 72-73. Capítulo 7 pp.83-95.
- Valdez. P L., Alejandro D., Jorge M. R., César A. J., (2007)**, "Concretos fluidos con altos volúmenes de ceniza volante", Universidad Autónoma de Nuevo León, México.

