

# Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos

## Properties and uses of alkali cements

Ana Fernández-Jiménez\*<sup>1</sup>, Angel Palomo\*

\* Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) Madrid, ESPAÑA

Contribución. Mejor artículo  
Contribution. Best paper award  
Compat 2009  
PAG. 213 - 232

### Resumen

En este trabajo se presentan algunas de las propiedades tecnológicas de los materiales cementantes elaborados por activación alcalina de aluminosilicatos. Más específicamente sobre las propiedades de morteros y hormigones elaborados con cenizas volantes activadas alcalinamente (sin cemento Portland). Así en función del tipo de activador alcalino empleado y tras un curado térmico previo, el material resultante presentará una interesante lista de propiedades y características que incluyen: elevadas resistencias mecánicas iniciales (a flexión y a compresión), baja retracción al secado, y una muy buena adherencia matriz-acero, así como una excelente resistencia al ataque ácido y un excelente comportamiento frente al fuego. Es por ello que estos nuevos cementos debido a sus magníficas características tecnológicas y durables, así como a la facilidad de adecuarlos a las instalaciones existentes en la industria de los prefabricados, pueden ser fácilmente utilizados en diversas aplicaciones como por ejemplo: elaboración de durmientes para el ferrocarril, bloques para edificación o pavimentación, etc.

Palabras Clave: Cementos alcalinos, resistencias mecánicas, durabilidad, aplicaciones

### Abstract

In this paper are presented some of the technologic properties of cementitious material elaborated by alkali activation of aluminosilicates are presented. More specifically it is about the properties of alkali activated fly ash concrete and mortar (without Portland cement). So depending on the type of alkali activator that is used and after a previous thermal curing, the resulting material will show an interesting list of properties and features that includes: high initial mechanical strengths (under flexure and compression), low drying shrinkage, and a very good matrix-steel bonding, as well as an excellent strength to acid attack and an excellent behaviour when is exposed to fire. That is the reason why these new cements, due to their magnificent and durable technologic features as well as its easy adaptability to the existing installations in the precast industry, can be used in a variety of applications, for example: elaboration of railroad cross ties, blocks for building or paving, and so others.

Keywords: Alkali cements, mechanical strengths, durability, applications

## 1. Introducción

Los materiales de construcción en base cemento Portland (OPC), principalmente los hormigones, son los materiales mas utilizados en el mundo. No obstante la industria del OPC, debido a su alto nivel de producción en términos globales, debe enfrentarse a ciertos problemas de gran trascendencia social: económico-energéticos (uso de combustibles fósiles cada vez más caros y escasos) y ecológicos (1 T. Cemento  $\cong$  1.5 T Materias primas  $\cong$  0.8 T. CO<sub>2</sub>). Así se estima que entre el 6-7% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> a la atmosfera a escala mundial se deben a la industria cementera (Scrivener y Kirkpatrick 2007).

## 1. Introduction

The construction materials based on ordinary Portland cement (OPC), mainly concrete, are the most used materials in the world. Nevertheless, OPC industry, due to its high production level in global terms, must face certain problems of social transcendence. Economic-energetic (the use of fossil fuels that each time become more expensive a scarce) and ecologic (1 T. Cement  $\cong$  1.5 T Raw Materials  $\cong$  0.8 T.CO<sub>2</sub>) problems. Thus, it is estimated that 6- 7 % of total CO<sub>2</sub> atmosphere emissions, at a worldwide scale, is caused by the cement industry (Scrivener y Kirkpatrick 2007).

<sup>1</sup> Autor de correspondencia / Corresponding author:  
E-mail: anafj@ietcc.csic.es



Por otro lado hay que tener presente que los hormigones elaborados en base cemento Portland presentan algunos problemas de durabilidad (Lea's 1998; Johansen et al., 1995) (ataque por sulfatos, corrosión de armaduras, reacción árido-álcali, baja resistencia al fuego, etc.) de difícil solución, lo cual hace que un 40-50% del presupuesto de la industria de la construcción este destinado a reparaciones. Todo ello hace que la búsqueda de materiales cementantes alternativos, que disminuyan las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y que además mejoren algunas de las prestaciones ante las cuales se ha visto que el cemento Portland presenta deficiencias, sea uno de los principales objetivos de la comunidad científica que lleva ya años trabajando en el desarrollo de materiales y tecnologías que permitan avanzar hacia un desarrollo de la industria de la construcción mas sostenible. Tal es el caso de los cementos alcalinos (Shi et al., 2006; Duxson et al., 2007).

La activación alcalina de materiales silicoaluminosos de configuración parcial o totalmente amorfa o vítrea (en estado de fina división) con disoluciones fuertemente alcalinas y tras un corto periodo de curado térmico suave (50-100°C), permite obtener un material con buenas propiedades cementantes (Duxson et al., 2007; Skvara et al., 2005; Fernández-Jiménez y Palomo 2005a). En este trabajo nos vamos a centrar en la activación alcalina de las ceniza volantes tipo F procedentes de las centrales termoeléctricas que utilizan carbón como combustible. Los más de 1000 millones de toneladas de ceniza que se producen en el mundo anualmente, son un buen argumento para discutir en torno a su competitividad como material base en la fabricación de una nueva generación de cementos alcalinos

Son numerosos los trabajos que aportan datos en torno a la evolución mecánico-resistente de pastas y morteros de ceniza activada alcalinamente [Shi et al., 2006; Duxson et al., 2007; Skavara et al., 2005; Fernández-Jiménez y Palomo 2005a; Palomo et al., 1999]. Sin embargo son muy pocos los trabajos que hacen referencia a la fabricación de hormigones exentos de cemento Portland en los que el material aglomerante es ceniza volante activada alcalinamente. Los primeros trabajos corresponden a A. Fernández-Jiménez and A. Palomo [2006a; 2007a] y Hardjito et al. (2002). Estos trabajos muestran como las propiedades de los hormigones de ceniza volante activadas alcalinamente, están influenciadas, al igual que las de los hormigones convencionales, por un conjunto de factores relacionados con la dosificación de la mezcla y con las condiciones de curado.

In contrast, we have to bear in mind that Portland cement based on concrete present some difficulties of durability (Lea's 1998; Johansen et al., 1995) (sulfate attack, reinforcement corrosion, alkali- aggregate reaction, low resistance to fire, and so others), that makes that 40-50% of the construction industry budget it is destined to repairs. All of that makes the search of cementitious alternatives, that could reduce CO<sub>2</sub> atmosphere emissions and also improve some of the features in which cases Portland cement shows deficiencies, this is one of the scientific community main objectives which has been working for years to develop materials and technologies that allow to advance further in a more sustainable construction industry. Such is the case of alkali cements (Shi et al., 2006; Duxson et al., 2007).

The alkali activation of silicoaluminate materials of partial configuration or totally amorphous or glassy (in fine division state), with strongly alkali dissolutions, and after a short period of soft thermal curing (50- 100°C), allows to obtain a material with good cementitious properties (Duxson et al., 2007; Skvara et al., 2005; Fernández-Jiménez and Palomo 2005a). In this paper we will focus on class F fly ash alkali activation, which comes from thermal power stations that use coal as fuel. The more than 1 billion tons of ashes produced worldwide yearly, are a good argument to discuss about its competitiveness as base material in the manufacture of a new generation of alkali cements.

There are many the papers that bring data about the mechanical strength evolution of alkali activated fly ash, pastes and mortars [Shi et al., 2006; Duxson et al., 2007; Skavara et al., 2005; Fernández-Jiménez and Palomo 2005a; Palomo et al., 1999]. Even though there are very few papers that refer to the manufacture of concretes exempted of Portland cement in which the binder material is alkali activated fly ash. The first papers correspond to A. Fernández-Jiménez and A. Palomo (2006a; 2007a) and Hardjito et al (2002). These papers show how the properties of alkali activated fly ashes are influenced, the same as conventional concretes, by a set of factors related to mixture dosage and curing conditions.

Los morteros y hormigones elaborados con ceniza volante activada alcalinamente permiten desarrollar muy elevadas resistencias mecánicas a cortas edades (1 día), resistencias que siguen progresando de forma más lenta con el paso del tiempo. También presentan otras interesantes propiedades físico-mecánicas como la baja retracción al secado, la excelente adherencia matriz-acero (pull-out test), etc. (Hardjito et al., 2002; Fernández-Jiménez et al., 2006a; Palomo et al., 2007a). Otro aspecto importante a destacar en estos materiales es su durabilidad, por ello en este trabajo también se muestran algunos de los resultados obtenidos en torno a su comportamiento frente al ataque químico de medios agresivos (agua de mar, ataque por sulfatos, ataque ácido HCl), así como frente a elevadas temperaturas, Fernández-Jiménez et al., 2007b; Allahverdi y Skvara 2005; Bakharev 2005; Fernández-Jiménez et al., 2008).

En definitiva el objetivo que se pretende con este trabajo es poner de manifiesto el potencial de estos materiales tanto desde el punto de vista de sus propiedades tecnológicas, como de su comportamiento durable, para que en un futuro próximo puedan ser utilizados en diferentes aplicaciones dentro de la industria de la construcción y especialmente en la industria de los prefabricados.

## 2. Materiales

En el presente trabajo se utilizó una ceniza volante española tipo F (según la clasificación ASTM C618-03) y un cemento comercial (CEM I 52.5 R). La composición química de los materiales así como su superficie específica se muestra en la Tabla 1. Puede observarse que mientras que el cemento Portland está formado básicamente por óxidos de calcio y silicio, la ceniza volante está formada por óxidos de aluminio y silicio.

En la activación alcalina de las cenizas volantes se utilizaron dos disoluciones: N = NaOH 8M y W = mezcla del 15% de silicato sódico + 85% NaOH 12.5M (módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0.16$ ). Para preparar las disoluciones se empleó: NaOH (lentejas con una pureza de 98%, PANREAC) y silicato sódico a granel (8.2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27%  $\text{SiO}_2$  y 64.8%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $d=1.38$  g/cc).

Mortars and concrete elaborated with Alkali activated fly ash allow for developing very high mechanical strength at early ages (1 day), strengths that continue progressing slowly as time goes by. They also present interesting physical-mechanical properties as low drying shrinkage, excellent matrix-steel bonding (pull-out test), and others (Hardjito et al., 2002; Fernández-Jiménez et al., 2006a; Palomo et al., 2007a). Another important aspect to highlight about these materials is their durability, and that is why in this paper it is also shown some of the results obtained on their behavior when exposed to chemical attack of aggressive elements (sea water, sulfate attack, HCl acid attack), as well as high temperatures, (Fernández-Jiménez et al., 2007b; Allahverdi and Skvara 2005; Bakharev 2005; Fernández-Jiménez et al., 2008).

Finally, the objective we try to achieve is to state the potential of these materials from its technologic properties perspective, as well as their durable behavior, thus in the near future it can be used in different uses inside the construction industry and especially in the precast industry.

## 2. Materials

In the present paper it was used a Class F fly ash from Spain (according to ASTM C618-03 classification) and a commercial cement (CEM I 52.5 R). The material chemical compositions, as well as its specific surface, are shown in Table 1. You can observe that while Portland cement is comprised basically of silicon and calcium oxides, fly ash is comprised of aluminum and silica oxides.

In alkali activation of fly ashes, two dissolutions were used: N = NaOH 8M and W = mixture of 15% of sodium silicate + 85% NaOH 12.5M ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0.16$  module). To prepare the dissolutions were used: NaOH (de 98% purity lentils, PANREAC) and bulk sodium silicate (8.2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27%  $\text{SiO}_2$  and 64.8%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $d=1.38$  g/cc).



Tabla 1. Composición química en (%) y superficie específica del cemento Pórtland y de la ceniza volante  
Table 1. Chemical composition in (%) and specific surface of Portland cement and fly ash

	Composición química (%)/ Chemical composition (%)										Superf. Especif./Specific Surface
	<sup>1</sup> Lo.I	<sup>2</sup> IR	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
CEM <sup>3</sup>	1.64	0.76	19.33	5.66	2.66	63.07	0.36	3.38	1.88	0.14	459 m <sup>2</sup> /Kg
FA	3.59	1.32	53.09	24.80	8.01	2.44	1.94	0.23	3.78	0.73	360 m <sup>2</sup> /Kg

<sup>1</sup>Lo.I. = Pérdida por calcinación; <sup>2</sup>IR. = Residuo Insoluble en HCl/ 1Lo.I.= Lost on Ignition ; 2IR.= Insoluble Residue in HCl

<sup>3</sup> Cemento Tipo 1 (CEM 52,5R) de acuerdo con las normas españolas/ 3 Class 1 Cement (CEM 52,5R) according to Spanish standards

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Propiedades tecnológicas

Como propiedades tecnológicas se determinaron las resistencias mecánicas a flexión y compresión, así como la adherencia al acero a través del ensayo “pull-out” en hormigones de ceniza volante activados alcalinamente (sin OPC). Mientras que los valores de retracción al secado se determinaron en mortero. En esta investigación también se elaboraron hormigones y morteros en base cemento Pórtland como sistema de referencia. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

##### 3.1.1 Resistencia mecánica

En la Tabla 2 aparece tanto la nomenclatura de los hormigones ensayados como la dosificación y las condiciones de curado empleadas en su elaboración. Los valores de resistencia a compresión se determinaron en probetas cúbicas de 15x15x15 cm y los de flexotracción en probetas prismáticas de 15x10x70cm. En todos los casos el hormigón se compacta empleando una aguja de vibración (15-20 segundos). En la Figura 1 se presentan los valores de resistencia tanto a flexión como a compresión y su evolución en función del tiempo.

Los resultados presentados en la Figura 1 muestran como este tipo de hormigones desarrolla unas elevadas resistencias a compresión a edades iniciales; así a un día se obtienen valores del orden de 45 MPa. Muy superiores a los obtenidos para un hormigón convencional en base OPC. Estos valores de resistencia mecánica son similares a los obtenidos para hormigones de OPC de altas resistencias. Otro hecho a destacar es que las resistencias siguen aumentando en el tiempo aunque de forma más gradual. También conviene destacar como en el caso de las cenizas volantes al emplear la disolución activadora W (con sílice soluble procedente del silicato sódico utilizado) se obtiene una clara mejora el desarrollo de resistencias mecánicas aunque hay que mencionar que en estos casos se observó que disminuía la trabajabilidad de las pastas.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Technological properties

Mechanical strength to flexure and compression were determined as technological properties, as well as steel bonding through the pull-out test in alkali activated fly ash concretes (without OPC). While drying shrinkage values were determined in mortars. In this research, Portland cement based concretes and mortars were also elaborated as a reference system. Below are presented the obtained results.

##### 3.1.1 Mechanical Strength

In Table 2 is shown the tested concretes nomenclature, mixture proportions and curing conditions used in their elaboration. The compressive strength values were determined in cubic specimens of 15x15x15 cm and the flexural strength in prismatic specimens of 15x10x70cm. In all cases, concrete was compacted by vibration (15-20 seconds). In Figure 1 are presented the strength values, both to flexure and compression and their evolution with time.

The results presented in Figure 1 show how this type of concrete develops high compressive strength at initial ages; so values in the order of 45 MPa are obtained in 1 day. This is higher than those obtained for OPC based conventional concrete. These mechanical strength values are similar to those obtained for high strength OPC concretes. Another remarkable fact is that strengths keep increasing over the time, but in a more gradual way. It is also convenient to emphasize, as in the case of fly ash when using the W activating dissolution (soluble silicon from the sodium silicate used) it can be achieved an evident improvement of the mechanical strength development; though it has to be mentioned that in these cases the workability of pastes was reduced.

Tabla 2. Nomenclatura, dosificación y condiciones de curado de los hormigones ensayados  
Table 2. Nomenclature, dosage and curing conditions of tested concretes

Nombre/ Name	Dosificación/Dosage (g / m <sup>3</sup> )				Disolución/Dissolution		Condiciones de curado iniciales/ Initial Curing Conditions
	Árido/Aggregate (6/12 mm)	Arena/Sand (0/5mm)	Ceniza/Ash	Cemento/Cement	Activador/Activator	L/C	
<sup>1</sup> H-FAN	828	1043	468	-	N	0.45	20h a 85°C y 98 % h.r.
<sup>1</sup> H-FAW	828	1043	468	-	W	0.55	20h a 85°C y 98 % h.r.
<sup>2</sup> H-CE-A	885	1116	140	260	Agua	0.50	20h at 22°C 98 % h.r.
<sup>2</sup> H-CE-B	885	1116	140	260	Agua	0.50	20h a 40°C 98 % h.r.

<sup>1</sup>Hormigón de ceniza volante =árido silíceo (6/12 mm) /Arena lavada (0/5 mm) = 1.26 Árido+Arena / ceniza =4/1

<sup>1</sup>Fly ash concrete =siliceous aggregate (6/12 mm) / sand (0/5 mm) = 1.26 Aggregate+Sand / ash =4/1

<sup>2</sup>Hormigones de OPC = árido silíceo (6/12 mm) / Arena lavada (0/5 mm) = 1.26; Árido+Arena / cemento =5/1, en este caso también se utilizó un 0.84% en peso de aditivo (con base lignosulfonato) con respecto al contenido de cemento.

<sup>2</sup>OPC Concrete= siliceous aggregate (6/12 mm) / sand (0/5 mm) = 1.26; Aggregate+Sand / cement =5/1, in this case was also used a 0.84% in additive weight (base don lignosulphonate) in relation to the cement content.

En lo que respecta a los valores de resistencia a flexión (ver Figura 1 (b), solo se presentan los valores obtenidos para los hormigones alcalinos) puede observarse que, al igual que ocurre a compresión, estos hormigones desarrollan muy buenas resistencias a flexión desde edades iniciales, valores de resistencia que siguen aumentando en el tiempo de forma paulatina.

In relation with flexure strength (see Figure 1(b) which only shows results for alkaline concretes), it can be concluded that, as occurs with compression strength, this concretes develop high early flexure strength which continue to increase with time.

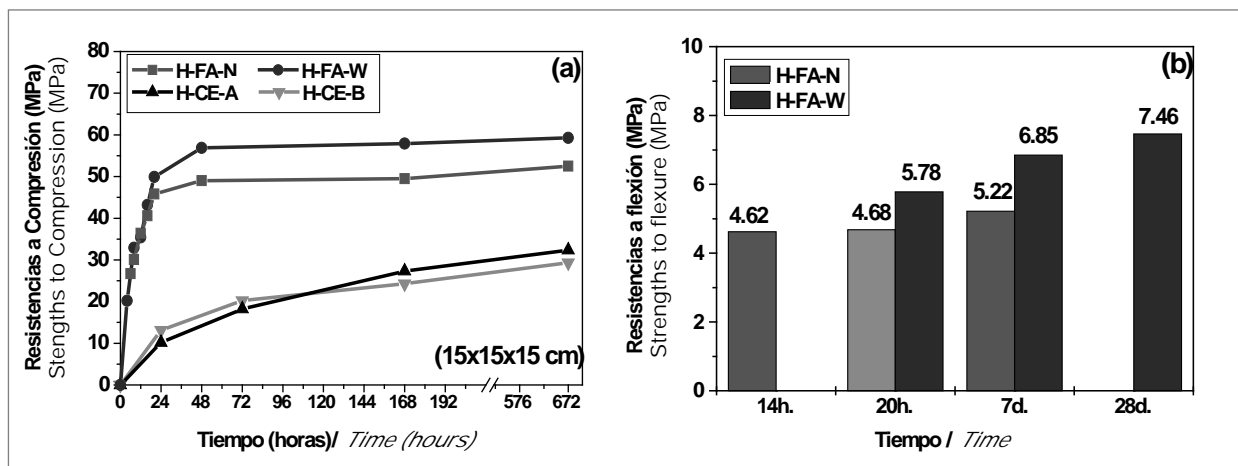


Figura 1. Resistencias mecánicas en hormigones, (a) a compresión probetas cúbicas (15x15x15 cm); (b) a flexión probetas prismáticas (15x10x70 cm)

Figure 1 Mechanical strengths of concretes, (a) to compression in cubic specimens (15x15x15 cm); (b) to flexure in prismatic specimens (15x10x70 cm).

### 3.1.2 Ensayo de adherencia (pull out)

Con el objetivo de estudiar la adherencia entre el hormigón y el acero se realizaron ensayos tipo Pull-out, de acuerdo con el ensayo normalizado por la RILEM/CEB/FIP, empleando los mismo hormigones anteriores (H-FA-N, H-FAW y H-CE-A, ver Tabla 2).

La adherencia es el fenómeno de transferencia de tensiones entre el acero y el hormigón. Esta es la que hace posible combinar el buen comportamiento del hormigón a compresión y la alta resistencia del acero a tracción en las estructuras de hormigón armado.

### 3.1.2 Bonding test (pull out)

According to the test standardized by the RILEM/CEB/FIP, pull-out tests were conducted with the objective of studying the bonding between concrete and steel, using the same previous mixtures (H-FA-N, H-FAW y H-CE-A, see Table 2).

Bonding is the stress transfer phenomenon between steel and concrete. This bonding makes possible to combine the good behaviour of concrete in front of compression and the high tensile strength of steel in reinforced concrete.

Cuando una barra embebida en una matriz de hormigón es sometida a una fuerza de tracción, la transferencia de tensiones desde el acero al hormigón se produce a través de unas fuerzas de compresión inclinadas que se originan en las corrugas, según su ángulo  $\alpha$ . La componente radial de esta fuerza de compresión se equilibra con un anillo de tracciones que aparece en el hormigón rodeando a la barra. Ello origina fisuras longitudinales internas. Si no existe armadura confinante estas fisuras atraviesan el recubrimiento y se produce un fallo frágil en la superficie del hormigón, fallo por splitting. Sin embargo si la barra de acero tiene buenas condiciones de confinamiento, el fallo se originará por un desgarramiento de la barra respecto al hormigón que la rodea fallo por pull-out.

En este ensayo de "Pull-out" la longitud adherente de la barra se situó en el centro de una probeta prismática de 20x20x20 cm. La longitud adherente de la barra depende del diámetro de la misma y debe cumplir la ley de  $(l > 5\Phi)$ . En el ensayo se utilizaron barras de 160mm diámetro por ello la zona de adherencia fue de 16cm. Para evitar la adherencia en las partes no deseadas de la barra de hierro se colocan unos manguitos de plástico en los extremos. Las barras de acero tipo B500-SD tenían una longitud total de 70 cm. El objetivo es medir el desplazamiento de la barra en el extremo opuesto al que se le aplica la carga, extremo pasivo, respecto a la superficie de la probeta de hormigón.

La carga se aplica sobre el extremo de mayor longitud (ver Figura 2) con un gato hidráulico de 156 KN de capacidad, a una velocidad de 72 N/seg. Hasta carga máxima. Durante el ensayo se registra el desplazamiento relativo de la barra respecto al hormigón en la cara opuesta de la aplicación de la carga, mediante tres captadores de desplazamiento (ver Figura 2(a)). La Probeta se apoya sobre una plancha de goma de 5 mm de espesor y a su vez sobre una plancha de acero de 10 mm.

Los resultados obtenidos para los distintos hormigones aparecen en la Tabla 3. La tensión de adherencia local en MPa se calcula como la carga aplicada en el ensayo dividida por la superficie adherente de la barra. Siendo  $Q$  la carga aplicada (N),  $\Phi$  el diámetro nominal de la barra (mm) y  $l_b$  la longitud adherente (mm).

En la Figura 3 se representan los diagramas del valor medio de la tensión de adherencia local  $\tau$  (N/mm<sup>2</sup>), en función del deslizamiento del extremo superior de la barra,  $\delta$  (mm), para las probetas ensayadas. Estas figuras muestran el desplazamiento relativo entre la barra embebida y el hormigón que la rodea al aplicar una fuerza creciente en el extremo. El último punto de la curva es el punto de "rotura" de la adherencia a partir del cual se produce el deslizamiento.

When a bar embedded in a concrete matrix is subjected to a tensile strength, the stress transfer from steel to concrete is produced through angled compressive strengths that are originated at the ridges, depending on its angle. The radial component of this compressive strength is balanced with a tensile ring that appears in the concrete surrounding the bar. That causes internal longitudinal cracks. If a confining reinforcement does not exist these cracks go through the cover and a failure is produced in the concrete surface, failure by splitting. Even though if the steel bar is in good confining conditions, the failure will appear tearing bar in relation to the concrete surrounding, failure by pull-out.

In this "Pull-out" test the bonding length of the bar was located in the center of a prismatic specimen 20x20x20 cm. The bonding length of the bar depends on its diameter and must fulfil the  $(l > 5\Phi)$  rule. On this test 160 mm-diameter bars were used, that is why the bonding zone was equal to 16 cm. To avoid the bonding on unwanted zones of the steel bar, plastic handles are placed on the ends. The B500-SD steel bars had a total length of 70 cm. The objective is to measure the bar displacement on the opposite end to that where the load is applied, passive end, in relation to the surface of the concrete specimen.

The load is applied on the longest end (see Figure 2) using a jack with 156 KN of capacity, at a speed of 72 N/seg until maximum load. During the test, the relative displacement of the bar is registered, in relation to the concrete in the opposite side where the load is applied, by means of three displacement transducer (see Figure 2 (a)). The specimen is placed over a 5 mm thick rubber sheet and at the same time over a 10 mm steel sheet.

The achieved results for different concretes appear in Table 3. The stress of local bonding on MPa is calculated as the load applied in the test divided by the bonding surface of the bar. Being  $Q$  the applied load (N),  $\Phi$  the nominal diameter of the bar (mm) and  $l_b$  the bonding length (mm).

In Figure 3 are represented the diagrams of the average value of local bonding stress  $\tau$  (N/mm<sup>2</sup>), in function of the slipping of the upper end of the bar,  $\delta$  (mm), for tested specimens. These figures show the relative slipping between the embedded bar and the concrete that surrounds it when applying a growing stress on the end. The last point of the curve is the rupture point of bonding from which the slipping is produced.

$$\tau = Q/A = Q / \pi \Phi l_b$$

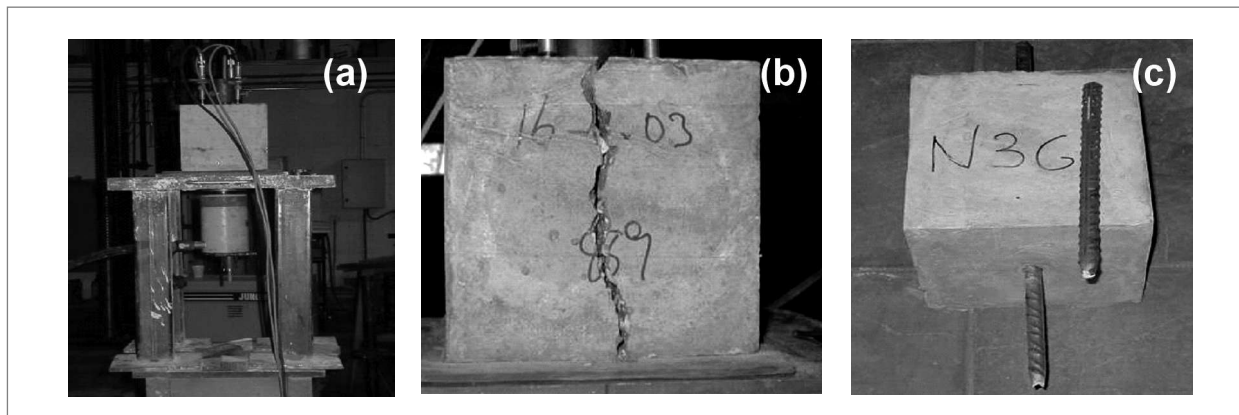


Figura 2. (a) Equipo de pull-out test; (b) Hormigón H-FA-W rompe la matriz; (c) Hormigón H-FA-N, rompe la barra de acero de 16mm de diámetro.

Figure 2. (a) Pull-out test equipment; (b) H-FA-W concrete breaks the matrix; (c) H-FA-N concrete, breaks the 16 mm diameter steel bar .

Tabla 3. Resultados obtenidos del ensayo tipo Pull-Out (RILEM/CEB/FIP moldes de 20x20x20 cm)  
Table 3. Results achieved from the Pull-Out test (RILEM/CEB/FIP 20x20x20 cm moulds)

Muestra/Sample	Diámetro de la barra/Bar diameter	Carga máxima/Maximum load (Q = KN)	Tensión máxima $\tau$ /Maximum stress (MPa)	Zona fisurada/Cracked zone
1H-CE-A	16 mm	95.49	11.88	Desliza/It glides
1H-CE-A	16 mm	122.6	15.24	Desliza/It glides
1H-FA-N	16 mm	136.6	17.0	Rompe la probeta/Breaks the test tube
1H-FA-N	16 mm	142.15	17.7	Rompe la probeta/Breaks the test tube
1H-FA-N	16 mm	124.59	17.5	Rompe la barra/Breaks the bar
1H-FA-W	16 mm	102.94	12.8	Rompe la probeta/Breaks the test tube
1H-FA-W	16 mm	101.09	11.6	Rompe la probeta/Breaks the test tube
1H-FA-W	16 mm	99.95	12.4	Rompe la probeta/Breaks the test tube

1 =  $\tau$  mínima según la EHE para barras de 16 mm de diámetro: 9.70 N/mm<sup>2</sup>

1 =  $\tau$  minimum according to the Spanish Structural Concrete Design Code for 16 mm diameter bars: 9.70 N/mm<sup>2</sup>

Según se aprecia en las gráficas en lo que respecta a las barras de 16 mm de diámetro, en los hormigones de ceniza volante activada alcalinamente (H-FA-N y H-FA-W) el fallo se produce por rotura de la matriz y en el hormigón de OPC (H-CE-A) por deslizamiento.

Los hormigones de ceniza volante activada alcalinamente presentan algunas diferencias de comportamiento en función del activador utilizado. Así en los hormigones activados con la disolución W, la matriz rompe (Figura 2.b) a una tensión máxima de  $\approx 12$  MPa. Mientras que las probetas de hormigón con la disolución N alcanzan valores de 17MPa.

As can be noticed on the graphics, in relation to 16 mm diameter bars, in alkali activated fly ash concretes (H-FA-N y H-FA-W) the failure is produced by matrix rupture and in OPC concrete (H-CE-A) by slipping.

Alkali activated fly ash concretes present some behaviour differences depending on the used activator. Thus in concretes activated by W dissolution, the matrix breaks (Figure2.b) at a maximum stress of  $\approx 12$  MPa. Meanwhile the concrete specimens with N dissolution reach values of 17MPa.



En este ultimo caso hay que resaltar que de las tres probetas ensayadas en la tercera se rompió la barra de acero sin que la matriz se fisurara (Figura 2.c). Ello nos da idea de la excelente adherencia Matriz / acero que presentan estos sistemas. De cualquier forma en ambos casos, tanto con la disolución N como la W, se supera con creces el valor mínimo de 9.70N/mm exigido por la Instrucción Española del Hormigón Estructural (EHE) para cumplir el ensayo de BEAM-TEST

In this last case we have to remark that in the third of the three tested specimens the steel bar got broken without the matrix cracking (Figure2.c). That gives us an idea of the excellent steel/matrix bonding presented by these systems. Anyway in both cases, in both N dissolution and W one, the minimum 9.70N/mm value demanded by Spanish Structural Concrete Design Code to fulfil the BEAM TEST is more than achieved.

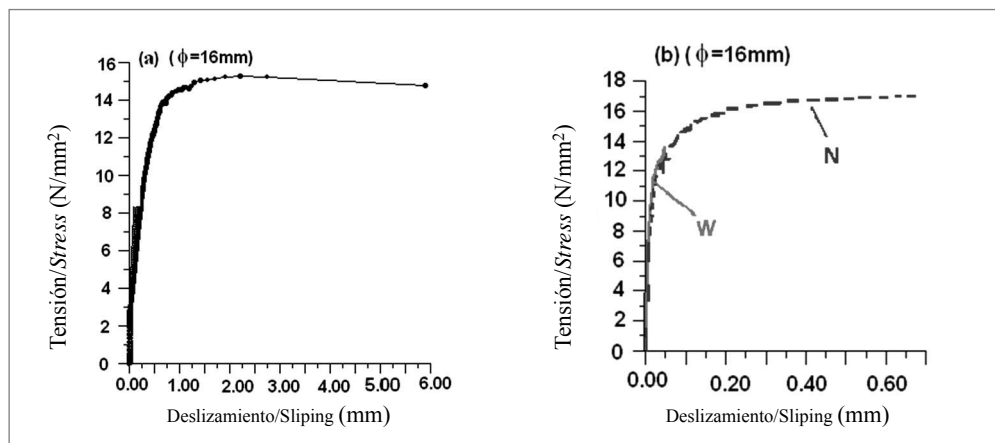


Figura 3. Curvas de adherencia local / deslizamiento para barras de 16mm de diámetro (a) OPC hormigones; (b) hormigones de ceniza volante activada (sin OPC) con las disoluciones N y W  
 Figure 3. Local bonding / slipping curves for 16 mm diameter bars (a) OPC concretes; (b) activated fly ash concretes (without OPC) with N an W dissolutions

### 3.1.3 Retracción por secado

Para determinar los valores de retracción al secado se prepararon probetas de mortero siguiendo las especificaciones de la norma ASTM C 806-87 (moldes prismáticos de 2.5x2.5x23 cm) con la dosificación y condiciones de curado que se muestran en la Tabla 4. Después del curado inicial las probetas fueron desmoldadas y guardadas en el laboratorio a 21°C y ≈ 30-50% de humedad relativa. Las medidas de retracción se realizaron a 1, 3, 7, 14, 28 días, etc., los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.

### 3.1.3 Drying Shrinkage

To determine the drying shrinkage values, mortar specimens were prepared, following the specifications of standard ASTM C 806-87 (2.5x2.5x23 cm prismatic moulds) with the dosage and curing conditions shown in Table 4. After the initial curing, the specimens were demoulded and stored in the laboratory at 21°C and ≈ 30-50% of relative humidity. Shrinkage measures were made within 1, 3, 7, 14, 28 days, etc. The achieved results are shown in Figure 4.

Tabla 4. Nomenclatura, dosificación y condiciones de curado de los morteros ensayados  
 Table 4. Nomenclature, dosage and curing conditions of tested mortars

Nombre/Name	Dosificación (gramos)/Dosage (grams)			Disolución/Dissolution		Condiciones de curado iniciales Initial curing conditions
	<sup>3</sup> Arena/Sand	Ceniza/Ash	CEM	Activador/Activator	<sup>4</sup> L/C (en masa) <sup>4</sup> L/B (mass)	
<sup>1</sup> M-FA-N	1350	675	-	N	0.35	20h a 85°C y 98 % h.r.
<sup>1</sup> M-FA-W	1350	675	-	W	0.40	20h a 85°C y 98 % h.r.
<sup>2</sup> M-CE-A	1350		450	Agua/Water	0.40	20h at 22°C 98 % h.r.
<sup>2</sup> M-CE-B	1350		450	Agua/Water	0.40	20h a 50°C 98 % h.r.

<sup>1</sup>Morteros de ceniza relación Arena/material cementante = 2/1; <sup>2</sup>Morteros de cemento relación Arena/material cementante = 3/1; <sup>3</sup>Arena sílicea del 95% de cuarzo (CEN EN 196-1); <sup>4</sup>L/C = relación Líquido/material cementante en masa  
<sup>1</sup> Ash mortars Sand/binder relation; <sup>2</sup>cement mortars water/cementing material = 3/1; <sup>3</sup>Arena sílicea silica sand 95% quartz (CEN EN 196-1); <sup>4</sup>L/C = Liquid/cementing material in mass





En la Figura 4 se observa claramente que los morteros elaborados con ceniza volante (sin OPC) muestran unos valores de retracción por secado muy bajos, claramente inferiores a los de los morteros elaborados con cemento Portland. Los morteros de cemento, sobre todo los curados a temperatura ambiente, experimentan una mayor retracción por secado llegando a alcanzar valores de aproximadamente 0.09% a 70 días. Esta se debe principalmente a pérdidas de agua libre por secado. Mientras que los morteros de ceniza activada alcalinamente (tanto con la disolución activadora N como con la W), en ambos casos a 90 días los valores de retracción son inferiores a 0.025%. Estos resultados indican que los morteros y hormigones de ceniza activados alcalinamente presentan una gran estabilidad dimensional.

In Figure 4 is clearly observed that mortars elaborated with fly ash (without OPC) show very low drying shrinkage values, noticeable lower to those of mortars elaborated with Portland cement. Cement mortars, especially those cured at room temperature, experiment a higher drying shrinkage, reaching values around the 0.09% within 70 days. This is mainly because of free water loss due to drying. While alkali activated ash mortars (with dissolution N and W), in both cases the shrinkage values are lower than 0.025% within 90 days. These results indicate that alkali activated ash mortars and concretes present a high dimensional stability.

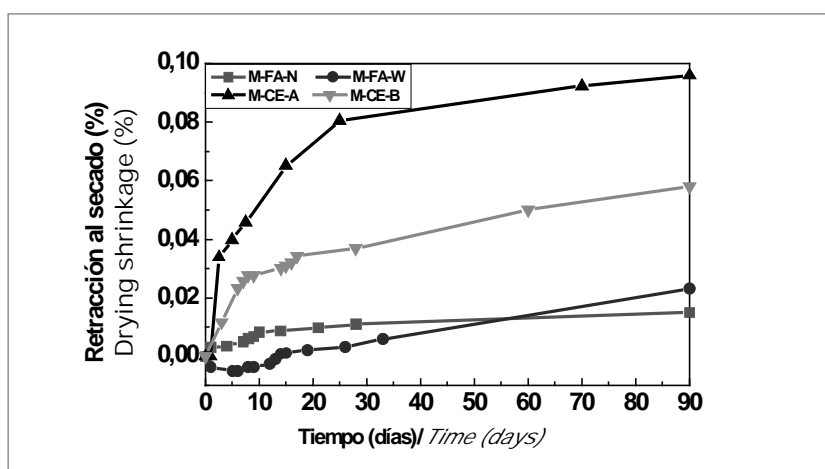


Figura 4. Retracción al secado en morteros de cemento Pórtland y de ceniza volante activada alcalinamente

Figure 4. Drying shrinkage in mortars for Portland cement and alkali activated fly ash mortars.

### 3.2 Durabilidad frente al ataque químico

La durabilidad de los materiales está íntimamente relacionada con la composición mineralógica y microestructural de los mismos. En los hormigones, morteros y pastas en base OPC los principales problemas de durabilidad están relacionados en la mayoría de los casos, de un modo u otro, con la presencia de calcio. Sin embargo en los cementos basados en la activación alcalina de ceniza volante el principal producto de reacción que se forma es un gel de aluminosilicato hidratado (gel N-A-S-H sin calcio), con estructura tridimensional, considerado como un gel prezeolítico (Palomo et al. 2004a; Fernández-Jiménez et al. 2006b) claramente diferente al gel C-S-H formado en una pasta de OPC. Por lo tanto, no cabe duda que el comportamiento durable del OPC y de los cementos alcalinos ha de ser por fuerza diferente.

### 3.2 Durability in Front of a Chemical Attack

The durability of materials is closely related to their mineralogical and microstructural composition. Most of the durability problems in OPC concretes, mortars and pastes are related, in one way or another, with the presence of calcium. However, in cements based on alkali activation of fly ash, the main reaction product formed is a moisturized aluminosilicate (N-A-S-H gel without calcium) with a tridimensional structure, and considered as a pre zeolitic gel (Palomo et al. 2004a; Fernández-Jiménez et al., 2006b) clearly different to the C-S-H gel formed in a OPC paste. Thus, there is not doubt that the durable behaviour of OPC and alkali cements will be clearly different.



### 3.2.1 Resistencia al ataque químico de disoluciones agresivas: Agua de Mar y sulfato sódico (4.4% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Para determinar comportamiento de estos materiales frente al ataque por sulfatos y agua de mar, se elaboraron morteros con las mismas condiciones indicadas en la Tabla 4 para las composiciones M-FA-N y M-FA-W. Con estos morteros se realizaron probetas prismáticas de de 4x4x16cm. En este caso, los prismas después de ser desmoldados se sumergieron completamente en los medios agresivos correspondientes [L= condiciones de laboratorio (sistema de referencia); M= Agua de Mar (ASTM D 1141-90); S= disolución de sulfato sódico (4.4%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )]. Los materiales fueron extraídos del medio agresivo a las siguientes edades de ensayo (7, 28, 56, 90, 180, 270 y 365 días) y ensayados mecánicamente a flexión y compresión (ver Figura 5) de acuerdo con la norma española UNE-80-101-88).

Los resultados de la Figura 5 muestran que como norma general no hay un deterioro significativo de los materiales, aunque si que se observan algunas fluctuaciones en los valores de resistencia mecánica sobre todo a edades iniciales. Los morteros elaborados con la disolución W presentan mejores valores de resistencia que los activados con la disolución N. No obstante en ambos casos las resistencias mecánicas a compresión aumentan en función del tiempo independientemente del medio en el cual han estado sumergidos.

### 3.2.1 Resistance to Aggressive Dissolutions Chemical Attack Sea Water and Sodium Sulfate (4.4% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Mortars were elaborated in the same conditions shown in Table 4 for M-FA-N and M-FA-W compositions to determine the behaviour of these materials when exposed to sulfates and sea water attacks. With these mortars, 4x4x16 cm. prismatic specimens were made. After demoulded, the prisms were completely immersed into the corresponding aggressive environments [L= laboratory conditions (reference system); M= Sea water (ASTM D 1141-90); S= Sodium sulfate dissolution (4.4%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )]. The materials were extracted from the aggressive environment at the following test ages 7, 28, 56, 90, 180, 270 and 365 days) and mechanically tested under flexure and compression (see Figure5) according to the Spanish standard UNE-80-101-88).

The results in Figure 5 show that as by general standard there is not significant deterioration of materials, though some fluctuations are observed in the mechanical strength, especially at initial ages. Mortars made of dissolution W present better strength values than those activated with N dissolution. However, in both cases, compressive mechanical strengths increase in relation with the time, independently of the environment where they have been immersed.

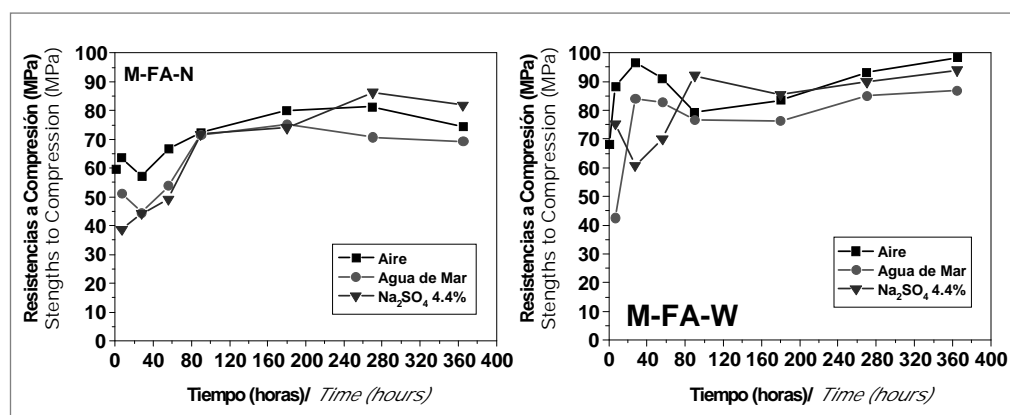


Figura 5. Resistencias mecánicas a compresión en morteros de ceniza volante activada alcalinamente (a) M-FA-N; (b) M-FA-W

Figure 5. Mechanical compressive strengths in (a) M-FA-N; (b) M-FA-W alkali activated fly ash mortars

La observación visual de los morteros sumergidos en los distintos medios agresivos después de un año no presenta señales superficiales de deterioro. Sin embargo un estudio microestructural mas detallado mostró la existencia de algunas alteraciones.

The visual observation of the immersed mortars into different aggressive environments does not show superficial signs of deterioration after a year. However, a more detailed micro structural study showed the existence of some alterations.

En la Figura 6 se muestra la morfología que presentan las muestras M-FA-W después de un año, sumergidas en las disoluciones M y S. Las fotografías muestran el aspecto típico de las pastas y morteros de ceniza volante activados (Fernández-Jiménez et al., 2005b; Palomo et al., 2004b; Duxson et al., 2005) alcalinamente donde como producto mayoritario de reacción se forma un gel de silicoaluminato sódico, gel N-A-S-H, responsable de las propiedades cementantes del material (ver Figura 6, Punto 1). Este tipo de microestructura solo se ve interrumpida por la presencia de partículas de ceniza que todavía no han reaccionado (ver Figura 6, Punto 2) o por la presencia de huellas que deja la ceniza al reaccionar.

En el caso concreto de la exposición al agua de mar se observa la presencia de un gel más rico en silicio y que también contiene iones Magnesio (Figura 6(a) Punto 3). Mientras que en los morteros sumergidos en la disolución de sulfato sódico se detecta la formación de sulfato sódico (ver Figura 6(b), Punto 4). No obstante en ambos casos, estos productos de degradación se detectan solo de forma puntual y aparecen bien en el interior de cenizas que no han reaccionado o en los huecos dejados por estas al reaccionar.

Figure 6 shows the morphology presented in M-FA-W samples after a year immersed in M and S dissolutions. The pictures show the typical aspect of alkali activated fly ash pastes and mortars (Fernández-Jiménez et al., 2005b; Palomo et al., 2004b; Duxson et al., 2005) where it is formed a sodic silicoaluminato, N-A-S-H gel reaction, responsible of the material cementation properties (see Figure 6, Point 1). This kind of micro structure is only interrupted by non reacted ash particles presence (see Figure 6, Point 2) or by the presence of the marks left by the reacted ashes.

In the particular case of sea water exposure, it is observed the presence of a gel richer in silicon and that also contains magnesium ions (Figure 6 (a) Point 3). While in mortars immersed in the sodium sulfate dissolution, a sodium sulfate formation is detected (see Figure 6 (b), Point 4). However, in both cases this degradation products are only detected in a specific way and it appears either inside the non reacted ashes or in the hollows left by these after reacting.

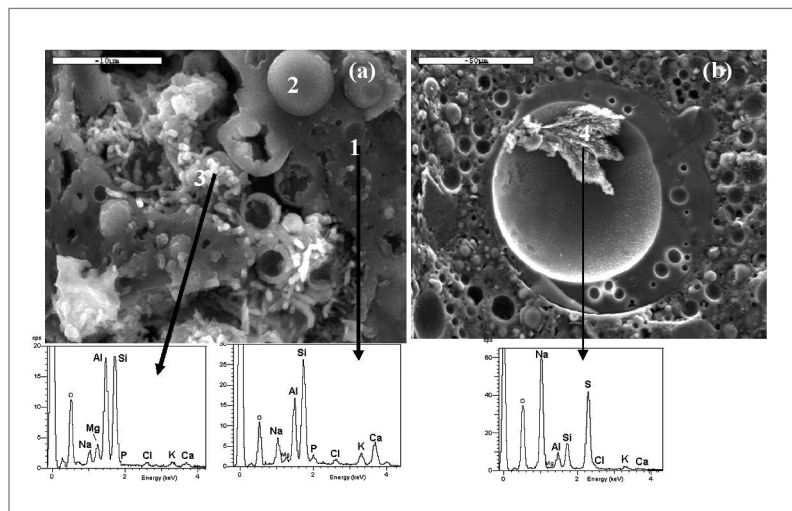


Figura 6. Micrografías SEM del mortero M-FA-W después de 365 días sumergido en las disoluciones de (a) M= agua de Mar; (b) S = sulfato sódico; P1= matriz cementante gel N-A-S-H; P2= ceniza sin reaccionar; P3= gel con Mg; P4= posible sulfato sódico

Figure 6. M-FA-W Mortar SEM micrograph after 365 days immersed on dissolutions of a) M= Sea Water; (b) S= sodium sulfate; P1= cementitious matrix N-A-S-H gel; P2= unreacted ashes; P3= gel with Mg; P4= possible sodium sulfate

### 3.2.2 Resistencia al ataque ácido (HCl 0.1N)

Para determinar el comportamiento de estos materiales frente al ataque en medio ácido (disolución de HCl 0.1N, pH= 1.5) se realizó un ensayo dinámico basado en el método de lixiviación ANS 16.1 (relación volumen de disolución ácida / superficie de la probeta =10) (Conner 1990). El ensayo se realizó en probetas cúbicas de mortero (3x3x3cm) preparadas en las mismas condiciones que las indicadas en la Tabla 3 (morteros M-FA-N, M-FA-W y M-CE-A (sistema de referencia)). En este caso la disolución ácida se renovó a las edades de 1, 2, 3, 7, 28, 56, y 90 días para garantizar siempre un medio lo suficientemente ácido. A las edades de ensayo 7, 28, 56 y 90 días se determinaron las variaciones de peso y las resistencias mecánicas.

En la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos de resistencia mecánica a compresión. Estos resultados muestran que si bien todos los morteros estudiados presentan una caída de los valores de resistencia estas son menores en los morteros de ceniza que en los OPC. En los morteros de ceniza volante activada alcalinamente, tanto con la disolución N como W, a los 90 días de exposición las resistencias mecánicas a compresión han disminuido aproximadamente un 23-25%, mientras que en los morteros M-CE-A este valor es casi el doble, un 47%.

Un examen visual de las probetas expuestas a las disoluciones ácidas muestra que las probetas M-FA-N y M-FA-W presentan buen aspecto físico a los 90 días. Sin embargo las probetas de M-CE-A muestran un severo deterioro después de 56 días de inmersión, se observa un claro cambio de color así como una pérdida de masa en los bordes (ver Figura 8). Así las pérdidas de peso a 90 días son del orden de 2.5, 4.2 y 9.8% para los morteros M-FA-N, M-FA-W y M-CE-A respectivamente.

### 3.2.2 Acid Attack strength (HCl 0.1N)

A dynamic test was made, to determine the behaviour of these materials in front of an attack in acidic environment (HCl 0.1N dissolution, pH= 1.5), based on the ANS 16.1 lixiviation method (relation between acidic dissolution volume/ surface of the specimens=10) (Conner 1990). The test was made in cubic mortar specimens (3x3x3cm) prepared under the same conditions than those specified in Table 3 (M-FA-N, M-FA-W and M-CE-A mortars (reference system)). In this case, acidic dissolution renewed at the ages of 1, 2, 3, 7, 28, 56, and 90 days to always guarantee an acid environment strong enough. At the test ages of 7, 28, 56 and 90 days, weight fluctuations and mechanical strengths were determined.

In Figure 7 the results achieved from mechanical compressive strength are presented. These results show that though all studied mortars present a reduction in strength values, these are inferior in the ash mortars than in the OPC ones. In alkali activated fly ash, with N dissolution as well as with W dissolution, at 90days of exposure, mechanical compressive strengths have decrease about 23-25%, while in M-CE-A mortars this value is almost double, 47%.

A visual exam to the specimens exposed to acidic dissolutions show that M-FA-N and M-FA-W specimens present a good physical aspect at 90 days. However, M-CE-A specimens show a severe decay after 56 days of immersion, and an evident color change is observed, as well as mass loss at the edges (see Figure 8). Thus weight loss at 90 days are about 2.5, 4.2 y 9.8% for M-FA-N, M-FA-W and M-CE-A, respectively.

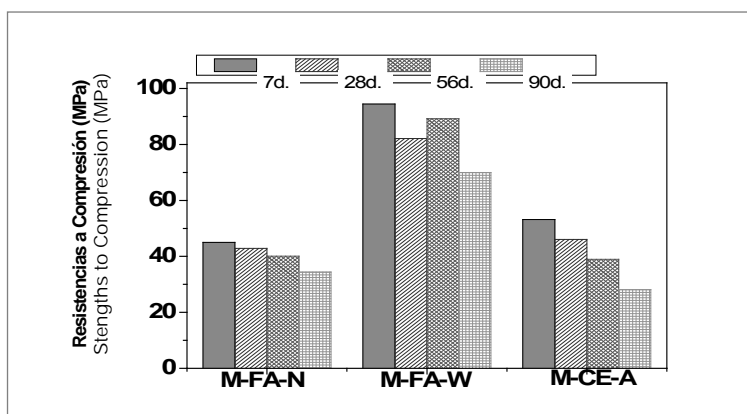


Fig. 7. resistencia mecánicas de morteros de AAFA y OPC sumergidos en la disolución de HCl 0.1N  
 Figure 7. mechanical strength of AAFA and OPC mortars immerse in HCl 0.1N dissolution

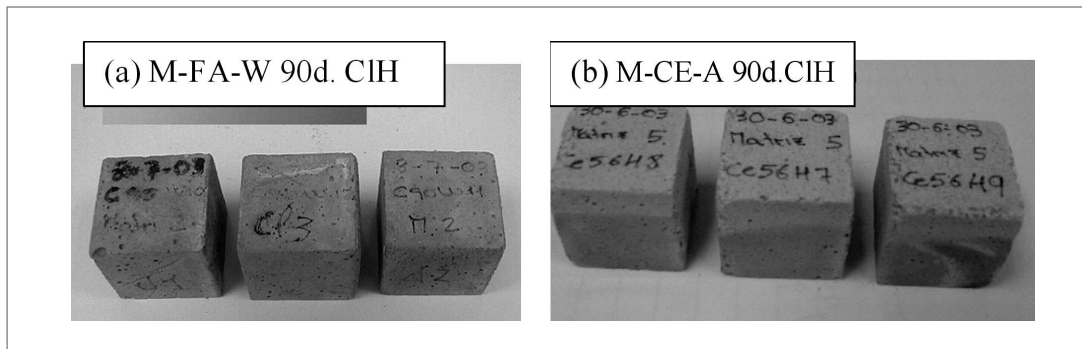


Figura 8. Aspecto físico de las probetas de mortero sumergidas 90 días en una disolución de CIH 0.1M  
(a) morteros M-FA-W; (b) Mortero M-CE-A (sistema de referencia)

Figure 8. Physical aspect of mortar specimens immerse during 90 days in a CIH 0.1M dissolution  
(a) M-FA-W mortars; (b) M-CE-A mortar (reference system)

En la Figura 9 se presentan unas micrografías de la ceniza activada con la disolución W con y sin inmersión en la disolución ácida. Se observa como a 90 días en ambos casos se obtiene una matriz compacta formada por el gel N-A-S-H. En ambas matrices se detecta la presencia de fases cristalinas minoritarias de naturaleza zeolítica (tipo herchelita). No obstante si bien la matriz sometida al ataque ácido es más porosa, la diferencia más reseñable no es la microestructura sino la composición química tanto del gel como de las zeolitas. En las muestras que han estado sumergidas en la disolución de HCl el contenido de Aluminio en el gel y en las zeolitas ha disminuido, se ha producido una dealuminación (ver Figura 9, Punto 3 y 4). Resultados similares fueron obtenidos cuando el activador utilizado fue la disolución N.

In Figure 9 are presented some micrographs of fly ash activated through W dissolution with and without immersing in acidic dissolution. At 90 days is observed that in both cases a compact matrix is obtained, formed by gel N-A-S-H. In both matrices, there is evidence of minor presence for crystalline phases of zeolitic nature (herchelite type). However, although the matrix subjected to the acid attack is more porous, the most mentionable difference is not the micro structure but the chemical composition of the gel, as well as the composition of the zeolites. In samples that have been immersed in HCl dissolution, the aluminium content in the gel and the zeolites has decreased, and dealumination has been produced (see Figure 9, Point 3 and 4). Similar results were obtained when N dissolution was used as activator.

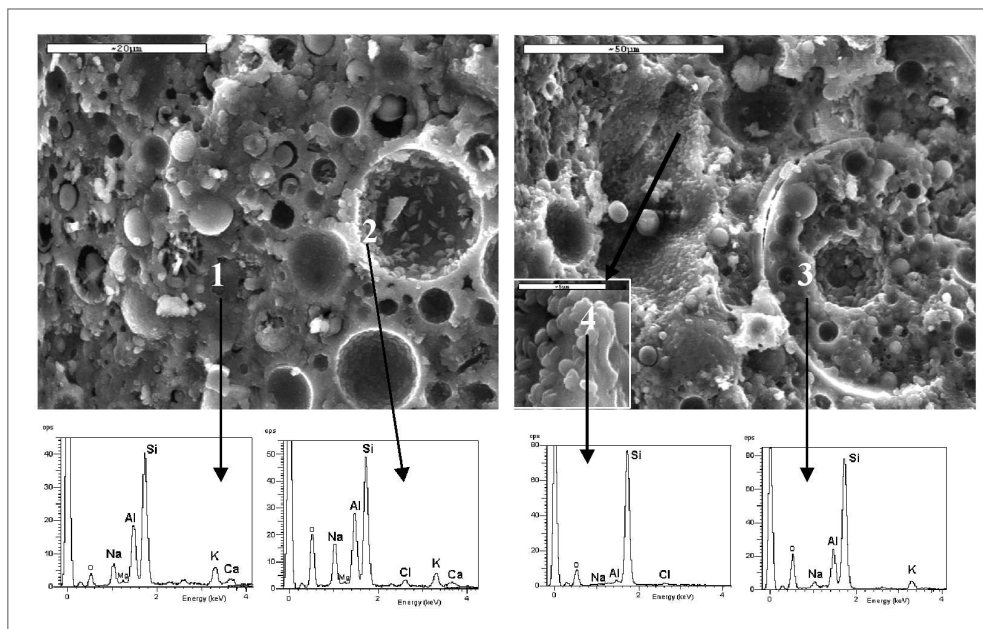


Figura 9. Micrografías y análisis por EDX del material M-FA-W a 90 días (a) sin HCl (b) sumergida en HCl (ensayo dinámico).  
P1= gel N-A-S-H; P2=Zeolita tipo herchelita; P3= Gel N-A-S-H con bajo contenido en Al; P4= Zeolita con bajo Al  
Figure 9. Micrograph and analysis by EDX on M-FA-W material at 90 days (a) without HCl (b) immersed in HCl (dynamic test).  
P1=N-A-S-H gel; P2=Zeolite, type herchelite; P3= N-A-S-H gel with a low Al content; P4= Zeolite with low Al content

### 3.3 Comportamiento frente a elevadas temperaturas

Los ensayos a elevadas temperaturas se realizaron en pastas de ceniza volante activadas alcalinamente utilizándose de nuevo el cemento como sistema de referencia. Las dosificaciones empleadas así como las condiciones de curado aparecen en la Tabla 5. Con estas pastas se realizaron probetas prismáticas de 1x1x6 cm. Dichas probetas una vez desmoldadas se guardaron en la cámara de curado hasta los 28 días edad a la cual se les realizó el ensayo de resistencia a elevadas temperaturas.

### 3.3 Behaviour at high temperatures

The tests at high temperatures were made in alkali activated fly ash pastes and cement was used again as reference system. The used dosages, as well as the curing conditions appear in Table 5. There were used 1x1x6 prismatic specimens with these pastes. These specimens, once demolded, were stored in the curing chamber until the 28 days of age, when they were subject to a strength test at high temperatures.

Tabla 5. Nomenclatura, dosificación y condiciones de curado de las pastas  
Table 5. Nomenclature, dosage and curing conditions of the pastes

Nombre/Name	Dosificación/Dosage		Disolución/Dissolution		Condiciones de curado iniciales/
	Ceniza/Ash	CEM	Activador/Activator	<sup>1</sup> L/C/ <sup>1</sup> L/B	Initial curing conditions
P-FA-N	100	-	N	0.25	20h a 85°C y 98 % h.r.
P-FA-W	100	-	W	0.25	20h a 85°C y 98 % h.r.
P-CE-A		100	Agua	0.27	20h at 22°C 98 % h.r.

<sup>1</sup>L/C = relación Líquido/material cementante

El ensayo de resistencia a elevadas temperaturas consiste en introducir durante una hora las probetas en un horno a las temperaturas de 200, 400, 600, 800 y 1000 °C. Transcurrido este tiempo se sacó la muestra del horno y se dejó enfriar bruscamente a temperatura ambiente. A continuación, se procedió a evaluar a temperatura ambiente la resistencia mecánica residual mediante ensayos de flexión y de compresión. Estos ensayos se realizaron en una prensa Ibertest, a una velocidad de carga de 2.4KN/S de acuerdo con la norma EN 196-1.

En la Figura 10 se presentan los valores de resistencia residual a temperatura ambiente obtenidos para los materiales ensayados a distintas temperaturas (desde 200 °C hasta 1000 °C) ensayos post-tratamiento térmico. Estos resultados muestran que el cemento Pórtland presenta una caída constante de sus valores de resistencia tanto a flexión como a compresión. Así a flexión esta caída llega a ser del 33% a 400 °C. A partir de 600 °C este cemento (P-CE-A) presenta valores de resistencia a flexión prácticamente despreciables. Por otro lado, en el cemento obtenido a partir de cenizas volantes (P-FA-N y P-FA-W) la resistencia a flexión se mantiene constante tras el tratamiento térmico hasta los 400 °C, a temperaturas superiores la resistencia a flexión residual cae a la tercera parte de la inicial. No obstante, este valor en igualdad de condiciones de ensayo es muy superior al obtenido para el cemento convencional (P-CE-A).

The strength test at high temperatures consists in putting the specimens in an oven for an hour at 200, 400, 600, 800 y 1000 °C temperatures. After this time the specimens are removed from the oven and abruptly cooled down at room temperature. Next, we proceeded to evaluate residual mechanical strength at room temperature through flexure and compression tests. These tests were made in an Ibertest press, at a 2,4KN/S load speed according to standard EN 196-1.

In Figure 10 residual strength values are presented at room temperature for tested materials at different temperatures (from 200 °C to 1000 °C) thermal post-treatment tests. These results show that Portland cement presents a constant reduction in its strength values at both flexure and compression. For flexural strength this reduction is 33% at 400 °C. From 600°C this cement (P-CE-A) presents negligible flexural strength. In contrast, in cement obtained from fly ashes (P-FA-N y P-FA-W) flexural strength remains constant after the thermal treatment up to 400° C, at higher temperatures residual flexure strength drops at the third part of the initial one. However, this value, on equal test terms is very superior to that obtained for conventional cement (P-CE-A).

En lo que respecta a los valores de resistencia a compresión, esta es prácticamente nula para el cemento Portland a partir de los 600-800°C donde además se registran explosiones en el horno. Sin embargo para los materiales en base ceniza la resistencia a compresión residual se mantiene prácticamente constante (de hecho se registra un ligero aumento entre 800 y 1000 °C), independientemente de la temperatura a la que se realice el tratamiento térmico.

With regard to compressive strength values, compressive strength is practically null in Portland cement from 600-800 °C where also spalling were registered in the oven. However for ash based materials, the residual compressive strength keeps practically constant (in fact a light increasing between 800 and 1000°C is registered), independently of the temperature of the thermal treatment.

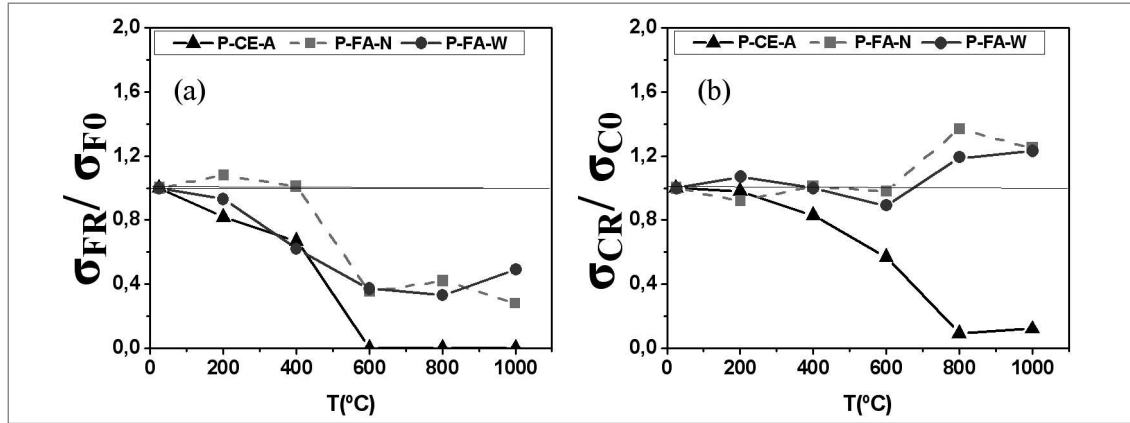


Figura 10. Valores de resistencia residual (a) flexión y (b) compresión. Ensayos tras una hora de exposición a diferentes temperaturas  
 Figure 10. Residual (a) Flexure (b) Compressive strength values. Tests after one hour of exposure to different temperatures

La Figura 11 muestra el aspecto físico de las probetas inmediatamente después de haber sufrido los correspondientes tratamientos térmicos. Mientras que las probetas de cemento a 600°C aparecen fisuradas y a los 1000°C completamente destruidas. En las elaboradas con ceniza no se observa la presencia de grietas aunque si que se observa una deformación plástica del material a partir de los 600°C. Esta deformación aumenta con la temperatura de exposición, es mas intensa para los materiales P-FA-N y se considera que puede ser la principal causa de las pérdidas de resistencia a flexión.

Figure 11 shows the physical aspect of specimens immediately after suffering the corresponding thermal treatments. While cement specimens at 600°C appear cracked and completely destroyed at 1000°C. The presence of cracks is not observed in ash elaborated specimens, though it is observed a plastic deformation of the material from 600°C. This deformation increases with exposition temperature, is more intense for P-FA-N materials and it is considered the main cause of flexure strength losses.

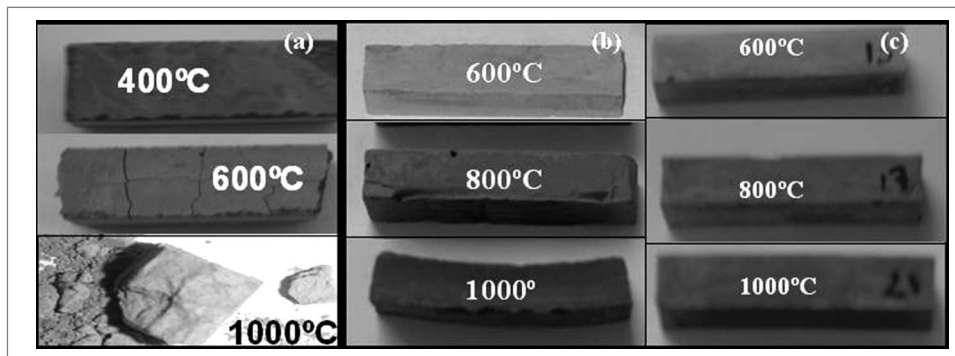


Figura 11. Aspecto físico de las probetas de pasta después del tratamiento térmico, una hora a diferentes temperaturas para los materiales (a) P-CE-A; (b) P-FA-N y (c) P-FA-W  
 Figure 11. The physical aspect of the paste specimens after thermal treatment , one hour at different temperatures for (a) P-CE-A; (b) P-FA-N and (c) P-FA-W materials

Estudios adicionales realizados (Fernández-Jiménez et al., 2008; Krivenko y Kovalchuk 2007) han mostrado que la caída de resistencias a flexión observada en los cementos obtenidos por activación alcalina de cenizas volantes (P-FA-N y P-FA-W) para temperaturas superiores a 600°C (valor a partir del cual las propiedades mecánicas del cemento Portland comercial se degradan rápidamente) se debe principalmente a que en torno a 600°C estos materiales presentan un punto de sinterización parcial, que afecta a su estabilidad dimensional. Sin embargo una vez que el material se ha enfriado la solidificación del fundido hace que se forme una matriz más compacta y por tanto que aumenten las resistencias mecánicas a compresión a la vez que se detecta la formación de fases nuevas en el material cementante (Fernández-Jiménez et al., 2008; Gourley y Johnson 2005).

### 3.4 Aplicaciones

Teniendo en cuenta las buenas propiedades mecánicas así como su extraordinaria adherencia matriz-acero su estabilidad dimensional y su resistencia al fuego los morteros y hormigones en base ceniza volante activada alcalinamente pueden ser utilizados en la industria de los prefabricados para la fabricación de diferentes tipos de elementos (elementos tan sofisticados como las traviesas monobloque para el ferrocarril que están sujetas a unos valores de prestaciones muy exigentes, como otros tipos de elementos menos exigentes desde el punto de vista tecnológico como postes de la luz, bloques para edificación ó pavimentación.

La idea, por lo tanto, de utilizar hormigones elaborados con cenizas volantes activadas alcalinamente, como componente conglomerante, para producir elementos prefabricados de uso en la construcción deriva de los siguientes hechos constatados:

- i) Muchos de los elementos prefabricados de hormigón son piezas de tamaño “manejable”, pero de una extraordinaria complejidad tecnológica. Su diseño y producción solo pueden abordarse con materiales que garanticen el desarrollo de propiedades resistentes, durables, de adherencia con las armaduras, de estabilidad de volumen, etc. Los hormigones de cenizas volantes activadas cumplen todas estas exigencias.
- ii) Los procesos convencionales de producción en prefabricación exigen en la mayoría de las ocasiones un curado término acelerado del hormigón. La activación alcalina de las cenizas volantes se optimiza en condiciones de curado térmico similares.

Additional studies (Fernández-Jiménez et al., 2008; Krivenko and Kovalchuk 2007) have shown that the drop on flexure strengths observed in cements obtained by alkali activation of fly ash (P-FA-N and P-FA-W) at temperatures that exceed 600°C (from this value the mechanical properties of commercial Portland cement demotion quickly) these materials present a partial sinterization point that affects its dimensional stability. However once the material has cooled down, the solidification of the cast produces a more compact matrix and thus increases compressive mechanical strengths at the same time that detects the formation of the phases in the cementitious material (Fernández-Jiménez et al 2008; Gourley y Johnson 2005).

### 3.4 Uses

Considering the good mechanical properties as well as its extraordinary matrix-steel bonding its dimensional stability and its fire resistance, alkali activated fly ash mortars and concretes can be used in the precast industry for the manufacture of different kinds of less demanding elements from the technological view point such as light posts, blocks for building or paving.

Thus the idea of using alkali activated fly ash elaborated concretes, as binder component, to produce precast elements for use on construction derivatives comes from the following confirmed facts:

- i) Most of the precast concrete elements are pieces of a size that is easy to handle, but with an extraordinary technological complexity. Its design and production only can be approached with materials that guarantee the development of resistant, durable properties, with reinforcement bond and volume stability, etc. Activated fly ash concretes fulfil all these demands.
- ii) The conventional production processes used in precast demand an accelerated thermal curing of the concrete. Alkali activation of fly ashes optimizes in similar thermal curing conditions.



Los procesos de producción, consecuentemente, no ven modificados sustancialmente por el hecho de cambiar una materia prima (cemento Pórtland) por otras (cenizas volantes y activadores alcalinos).

- iii) En el caso de los elementos pretensados, la operación del pretensado de la armadura metálica se realiza antes de verter el hormigón en el molde. Teniendo en cuenta que estos hormigones de ceniza activada alcalinamente pueden desarrollar unas elevadas resistencias iniciales (en las primeras 12-20 horas) así como presentan una muy buena adherencia a la armadura, se podría disminuir el tiempo necesario para llevar a cabo el desmoldado de las piezas. Ello podría dar lugar a un aumento significativo de la producción de estos elementos en las factorías.
- iv) Los problemas que plantea el proceso térmico de curado acelerado del hormigón tradicional respecto a la calidad y a la durabilidad de los productos acabados no tienen hoy día una fácil solución ya que las medidas recomendadas en los códigos de buena práctica (limitar la temperatura de curado a 60°C, seleccionar áridos que mantengan su condición de inertes a elevadas temperaturas, etc.) son generalmente insuficientes, y casi siempre incompatibles o de difícil conciliación con las necesidades de un sistema de producción masiva de elementos. La utilización de cenizas activadas podría cambiar radicalmente el escenario actual. En este terreno de la durabilidad se puede prever un buen comportamiento del hormigón alcalino de cenizas activadas dada la similitud químico-mineralógica existente entre el nuevo material y algunas zeolitas naturales, materiales extraordinariamente estables.

Finalmente no se debe dejar de aludir a los aspectos económicos y ecológicos que entran en juego. No hay que olvidar que el material que se está proponiendo como sustituto del cemento Pórtland en la elaboración de hormigones es un subproducto industrial ampliamente extendido por los 5 continentes que en gran parte se acumula en grandes extensiones de terreno por la imposibilidad de consumirlo.

En la Figura 12 se muestran algunas fotografías del proceso de fabricación de traviesas monobloque para el ferrocarril con la dosificación H-FA-W (ver Tabla 2) a escala industrial. La fabricación de las traviesas de ferrocarril se llevó a cabo sin necesidad de modificar de forma significativa el proceso habitual de fabricación en línea que se empleaba en la fábrica. La modificación mas relevante que se hizo fue el incremento de la T<sup>a</sup>.

Production processes, consequently, are not modified significantly by the fact of changing one raw material (Portland cement) for another (fly ashes and alkali activators).

- iii) In the case of pretensioned elements, the pretensing operation of the metallic reinforcement is made before pouring the concrete in the mould. Considering that these alkali activated fly ash concretes can develop very high initial strengths (during the first 12-20 hours) as well as they show a very good reinforcement bond, the time needed for demoulding could be reduced. This could cause a significant increase in the production of these elements at the precast plants.
- iv) There is not an easy solution for the problems that entails the traditional concrete curing accelerated thermal process, quality and durability of finished products, because the recommended measures in the codes of good practice (to limit curing temperature in 60° C, select aggregates that keep its inert condition at high temperatures, etc.) are generally insufficient and almost always incompatible or difficult to conciliate with the needs of a massive production system. The use of activated ashes could change radically the current scenario. In this land of durability a good behaviour from alkali activated fly ash concrete can be predicted, given the existing chemical-mineralogical similarity between new material and some natural zeolites, extraordinarily stable materials.

Finally, we can not leave unmentioned the economic and ecologic aspects that come into play. We must remember that the material proposed as substitute for Portland cement in the elaboration of concretes is an industrial sub product that is widespread through the 5 continents and that is mainly accumulated in large expanses of land because of the impossibility of consuming it.

Figure 12 shows some pictures of the elaboration process of railroad cross ties with an H-FA-W dosage (see Table 2) at industrial level. The manufacture of sleepers for railroads was made without the need of modifying significantly the usual production line that was used on the factory, The most relevant modification was the increase of the curing temperature



de curado de 50°C a 85°C-90°C, para ello se construyo un túnel por el cual se inyectaba vapor de agua a presión (ver Figura 12). El incremento de la Tª de curado en estos materiales no causa los problemas de durabilidad que aparecen en el cemento Portland cuando se cura a Tª > a 60°C)

Las traviesas fabricadas fueron sometidas a los ensayos estáticos y dinámicos que exigen las normas. Los resultados obtenidos cumplían tanto los valores exigidos por la norma española como por la europea. El ensayo estático consiste en aplicar una carga estática sobre la sección a estudiar con el fin de determinar, la carga que produce la aparición de la primera fisura; carga que produce la fisura remanente de una anchura determinada (0.05 y 0.10 mm); carga de rotura. El ensayo dinámico consiste en aplicar una carga pulsatoria creciente, simulando cargas de impacto excepcionales y determinar como en el ensayo estático las cargas que producen las fisuras características. Los resultados obtenidos de ambos ensayos se muestran en la Tabla 6.

from 50°C to 85°C- 90°C, that is why a tunnel through which water steam was injected (see Figure 12). The increase of curing temperature in these materials do not because the durability problems that appear in Portland cement when is cured at temperatures above 60°C.

The manufactured railroad cross ties were subject to the static and dynamic tests requires by the standards. The achieved results fulfilled both the the requirements of Spanish and the European standard. The static test consists in applying a static load over the section to study, and in this way determine the load that produces the appearance of the first crack; the load that produces a remaining crack of a certain width (0.05 y 0.10 mm); rupture load. The dynamic test consists in applying an increasing pulsatory load, simulating exceptional shock loads, and determining how loads produce the typical cracks during the static test. The achieved results of both tests are shown in Table 6.

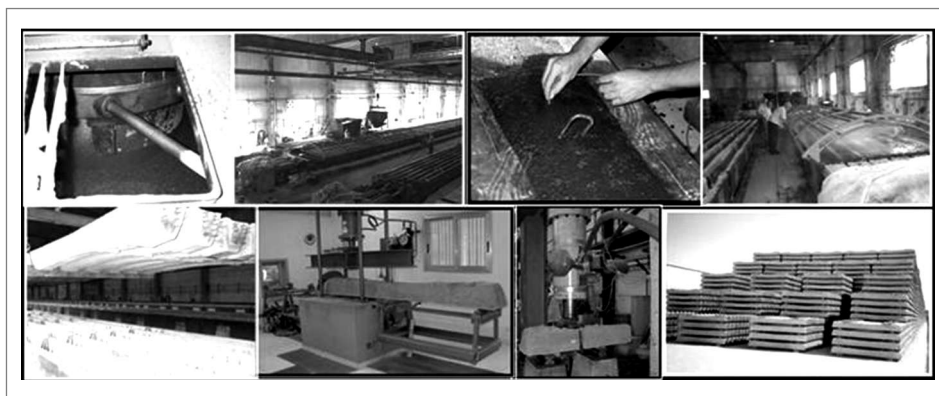


Figura 12. Fotos sobre el proceso de fabricación a escala industrial de traviesas monobloque para el ferrocarril con hormigones de ceniza volante activada alcalinamente (sin OPC)

Figure 12. Pictures about the manufacturing process of railroads cross ties, at industrial level, with alkali activated fly ash concretes (without OPC)

Tabla 6. Resultados obtenidos de las traviesas monobloque para el ferrocarril elaboras con hormigones de ceniza volante activados alcalinamente sin cemento Pórtland

Table 6. Results achieved railroads cross ties made with alkali activated fly ash concretes

		Valores exigidos/ Demanded Values		Travesía/Sleeper
		RENFE	UIC	H-FA-W
Ensayo Estático Static	1ª Fisura	13T	15T	42.57
	Rotura	28.6T	33T	59.47
Ensayo Dinámico Dynamic Test	1ª Fisura>0.05mm	195 KN	228KN	350KN
	Rotura	286kN	334kN	390kN

## 4. Conclusions

Las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo son:

En lo que respecta a sus propiedades tecnológicas los hormigones, morteros y pastas de ceniza volante activada alcalinamente presentan en general unas propiedades tecnológicas mejores que las de un hormigón de cemento Portland convencional, destacando el rápido desarrollo de resistencias mecánicas iniciales, muy bajas retracciones al secado, y un excelente comportamiento frente a la adherencia matriz / acero.

En lo que respecta a su comportamiento durable, las fases mineralógicas y microestructurales de pastas, morteros y hormigones de ceniza volante activada alcalinamente son diferentes a las de un OPC por ello los procesos de degradación son diferentes. Así presentan un comportamiento aceptable frente al ataque por sulfatos y agua de mar. En presencia de sulfatos como producto de degradación se forma una precipitación de sulfato sódico. En agua de mar se produce un intercambio iónico de Na por Mg lo cual modifica ligeramente la morfología del gel haciéndolo más poroso. En medios fuertemente ácidos las pastas y morteros de ceniza volante activada alcalinamente sufren un proceso de dealuminación. Ello implica una caída de resistencias y una pérdida de masa. No obstante su comportamiento es mejor al observado en pastas y morteros de OPC en igualdad de condiciones.

En lo que respecta a su resistencia a elevadas temperaturas sus propiedades mecánicas se mantienen o mejoran entre 25 y 600°C, intervalo en el cual las propiedades mecánicas del cemento comercial se degradan rápidamente. No obstante, la aparición de fases vítreas a partir de 600°C da lugar a la aparición de fenómenos locales de plasticidad, que se terminan generalizando para temperaturas superiores. Esto causa una muy rápida degradación del material limitando su utilización sólo a aquellos casos en los que el material no necesite soportar cargas a temperaturas cercanas o superiores a los 600 °C.

Además de las buenas prestaciones tecnológicas de estos materiales es muy importante destacar la facilidad con la que este tipo de material se puede adecuar a las instalaciones existentes en la industria actual. Ello hace pensar que este nuevo hormigón pueda ser utilizado para fabricar además de traviesas cualquier otro tipo de elemento constructivo de la industria de los prefabricados. En definitiva estos resultados hacen pensar que en un futuro próximo este material pueda tener un importante desarrollo en la industria de la construcción.

## 4. Conclusions

The main conclusions that can be extracted from this paper are:

In regard with their technologic properties, alkali activated fly ash concretes, mortars and pastes generally present best technologic properties than conventional Portland cement concrete, standing out the fast development of initial mechanical strength, low drying shrinkages, and excellent matrix-to-steel bonding.

In relation with their durability, mineralogical and microstructural phases of alkali activated fly ash pastes, mortars and concretes are different from those of an OPC, that is why deterioration processes are different. So they present an acceptable behaviour when exposed to sulfate and sea water attacks. In the presence of sulfate as demotion product, a sodium sulfate precipitation is formed. On sea water an ionic exchange of Na by Mg is produced, and that slightly modifies the morphology of the gel making it more porous. In highly acidic environments alkali activated fly ash pastes and concretes suffer a dealumination process. This implies a strength drop and mass loss. However, their behaviour is better than the observed in OPC pastes and mortars in equal conditions.

As for their strength at high temperatures, their mechanical properties are kept or improve between 25 and 600°C, interval in which the mechanical properties of commercial cement are quickly reduced. Nonetheless, the appearance of glass-like phases from 600°C produces the manifestation of local plasticity phenomena, which get generalized for higher temperatures. This causes a very quick material deterioration, restricting third use only to those cases in which the material does not need to bear loads at temperatures near or higher to 600°C.

Apart from good technologic performance of these materials it is very important to remark the easy adaptability of these kind of materials to the existing facilities in current industry. This makes you think that this new concrete can be used to manufacture any type of constructive element of precast industry, besides sleepers. Definitely, these results give place to think that in a near future this material could have an important development on the construction industry.



## 5. Referencias / References

- Allahverdi A., Skvara F. (2005), "Sulfuric Acid Attack on Hardened Paste of Geopolymer Cements. Part 1. Mechanisms of Corrosion at Relatively High Concentrations", *Ceram-Silik*, 49, 225
- Bakharev T. (2005), "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions" *Cem. Concr. Res*, 35, 1233-1246.
- Conner, J.R. (1090), "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes," Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., and van Deventer J.S.J., (2005), "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties" *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 269, [1-3], 47-58.
- Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J., (2007), "Geopolymer technology: The current state of the art", *J. Mater. Sci.* 42, 2917-2933.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., (2005a), "Composition and Microstructure of alkali activated fly ash mortars. Effect of the activator. *Cem. and Concr. Res.* 35, 1984-1992,
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Criado M., (2005b), "Microstructural development of alkali-activated fly ash cement. A descriptive model", *Cem Concr. Res.* 35, 1204-1209.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., and López-Hombrados C., (2006a), "Engineering properties of alkali activated fly ash concrete", *ACI Materials Journal*, 103, [2], 106-112.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz, J. (2006b), "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes". *Microp. Mesop. Mat.* 91, 111-119.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., (2007a), "Factors affecting early compressive strength of alkali activated fly ash (OPC-free) concrete" *Mater Construc*, 57, [287], 5-20.
- Fernández-Jiménez A., García-Lodeiro I., and Palomo A. (2007b), "Durable characteristics of alkali activated fly ashes", *J. Mater. Sci.* 42, 3055-3065.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Pastor J.Y., Martín A. (2008), "New binder material based in alkali activated fly ashes. Mechanical behaviour at high temperature" *J. Am. Ceramic Society.* 91, [10], 3308-3314.
- Gourley G., Johnson G.B., (2005) "Developments in geopolymer precast concrete" *World Congress Geopolymer 2005: Green chemistry and sustainable development solution*, France, 139-143
- Hardjito D., Wallah S.E., and Rangan B.V. (2002), "Research into Engineering Properties of Geopolymer Concrete" *International Conference 'Geopolymer2002 - tur potential into profit'*, Melbourne, Australia, October, 29-29.
- Johansen V., Thaulow N., and Skalny J.,(1995), "Chemical Degradation of Concrete", presentation at the 1995 TRB meeting, Washington, D.C., January 1995.
- Krivenko P.V., Kovalchuk G.Y. (2007) "Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix, *J. Mater Sci.* 42, 2944-2952
- Lea's (1998) "Chemistry of Cement and Concrete" 4th ed. Arnold London.
- Palomo, A; Grutzeck, MW; Blanco, MT. (1999), "Alkali-activated fly ashes - A cement for the future", *Cem. Concr. Research* , 29 [8], 1323-1329
- Palomo A., Alonso S., Fernández-Jiménez A., Sobrados I., and Sanz J. (2004a), "Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products". *J. Am. Ceramic. Soc.* 87, [6], 1141-1145.
- Palomo A., Fernández-Jiménez A., and Criado M. (2004b), "Geopolymers: one only chemical basis, some different microstructures", *Mater Construcc*, 54, [275], 77-91
- Palomo A., Fernández-Jiménez A., Lopez-Hombrados C., Lleyda J.L. (2007), "Railway sleepers made of alkali activated fly ash concrete" *Revista Ingeniería de Construcción*, 22, [2], 75-80.
- Scrivener K.L., Kirkpatrick R.J. (2007) "Innovation in use and research on cementitious material" *12th International Congress of Chemistry of Cement*, Montreal, (Canada).
- Shi C., Roy D., and Krivenko P. (2006), "Alkali-Activated Cements And Concrete, Ed. Taylor & Francis in London and New York (2006), ISBN=10: 0-415-70004-3
- Skvara F., Jilek T., Kopecky L. (2005) "Geopolymer materials based on fly ash" *Ceramics-Silikáty*", 3, 195-204

