

Revista **Hormigón 53**

Enero | Junio 2013



Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón

Entidad con personería jurídica N° 05005/81

Sumario

5

Paragénesis y alteraciones en basaltos empleados en hormigones para grandes obras civiles

F. A. Avid, J.M. Cosentino, J.D. Sota

17

Productos de neoformación identificados en prismas y barras de mortero realizados con agregados pétreos de la Provincia de Córdoba

F. Locati, S. Marfil

33

Ingreso y retención de cloruro en hormigón reciclado con aire incorporado

Y.A. Villagrán Zaccardi, C.J. Zega, A.A. Di Maio



PORTADA:

Obra: Presa Agua Negra (San Juan), es de materiales sueltos con pantalla impermeable de hormigón, tendrá 97 m de altura y 700 m de longitud. Generará un embalse de 500 hm³ con un lago de 13 km de longitud y 1.250 hectáreas de superficie. Se emplearán 240.000 m³ de hormigón.
(Foto ICPA)

DIRECCIÓN DE LA REVISTA:

Corrientes 2438 - 4° Piso - Oficina 4 (1042) Ciudad de Buenos Aires | República Argentina | Precio del ejemplar: \$ 25.-

Director: Jorge Daniel Sota

Secretaria General: María Fernanda Carrasco

Secretaria Académica: Viviana Rahhal

Comité Editor: María Angélica Claría, Ricardo Leonardo Checmarew, Ángel Antonio Di Maio, Graciela Marta Giaccio, Alberto Giovambattista, Edgardo Fabián Irassar, Milan Klaric, Luis Pascual Traversa, Daniel Violini, Raúl L. Zerbino.

Los artículos son publicados con la sola responsabilidad de los autores. La Dirección no se solidariza con las opiniones vertidas en los mismos. Los artículos pueden reproducirse total o parcialmente citando la fuente. Registro Nacional de la Propiedad Intelectual N° 249.362

Propietario: Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón

Productos de neoformación identificados en prismas y barras de mortero realizados con agregados pétreos de la Provincia de Córdoba

F. Locati, Investigador de CONICET. CICTERRA (CONICET-UNC), Av. Vélez Sarsfield 1611, X5016GCA, Córdoba, Argentina, flocati@efn.uncor.edu

S. Marfil Investigador de la CIC, Buenos Aires y Profesor del Departamento de Geología (UNS), San Juan 670, 8000, Bahía Blanca, Argentina, smarfil@uns.edu.ar

Resumen

Los productos de neoformación vinculados a la reacción álcali-sílice, desarrollados en prismas de hormigón y barras de mortero, presentan morfologías y composiciones muy variables. Esas variabilidades dependen de un gran número de factores como el tipo de solución utilizada, el tiempo de ensayo, el tipo de roca que ha participado en la reacción y las características microestructurales de la sílice presente en estos agregados, la disponibilidad de espacio para la nucleación y crecimiento de los productos de neoformación y su interacción con la pasta de cemento, etc. En el presente trabajo se estudian productos de neoformación desarrollados en barras de mortero (IRAM 1674) y prismas de hormigón (IRAM 1700) realizados con triturados pétreos de la provincia de Córdoba a fin de avanzar sobre qué factores influyen en esas variabilidades y de qué manera lo hacen. Las probetas post ensayo fueron estudiadas mediante estereomicroscopía, microscopía de polarización sobre secciones delgadas y microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrómetro de energía dispersiva (SEM-EDS).

Palabras Clave: reacción álcali-sílice, agregados metamórficos, productos de neoformación

Abstract

Neof ormation products associated with alkali-silica reaction, developed in concrete prisms and mortar bars, show variable morphologies and compositions. Those variabilities depend on many factors like the type of solution used, the test time, the rock type that has participated in the reaction and the microstructural characteristics of silica present in these aggregates, the availability of space for nucleation and growth of the neof ormation products and their interaction with the cement paste, etc. In this work neof ormation products developed in mortar bars (IRAM 1674) and concrete prisms (IRAM 1700) made with crushed stones from the province of Córdoba are studied to advance about what factors influence in those variabilities and how they do it. Post-test samples were studied by stereomicroscopy, polarized light microscopy in thin sections and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS).

Keywords: alkali-silica reaction, metamorphic aggregates, neof ormation products

Introducción

Las variabilidades morfológicas y composicionales de los productos de neoformación vinculados a la reacción álcali-sílice (RAS) han sido motivo de estudio durante décadas por un gran número de investigadores (ver síntesis en [1] y bibliografías allí citadas). El estudio de estos materiales en probetas de ensayo resulta de suma utilidad no sólo para analizar los procesos vinculados a esta reacción a escala de laboratorio sino para hacer comparaciones con lo que sucede en estructuras de hormigón afectadas por esta patología y proponer así medidas de mitigación, reparación o rehabilitación. Con el tiempo se han logrado grandes avances al respecto aunque todavía queda mucho por hacer.

Para analizar los materiales de neoformación es necesario primero conocer los mecanismos que llevan a la RAS. Según el modelo propuesto por Ichikawa y Miura [2] e Ichikawa [3] la reacción se produce por ruptura de las redes Si-O-Si en los tetraedros de sílice de los agregados silíceos (disolución) por los iones hidroxilo (OH⁻) presentes en la solución de poro del hormigón a elevado pH (~ 13-14), acompañados de otros iones alcalinos como Na⁺ y K⁺ que también se encuentran en la solución de poro y participan de la reacción. De esta manera se genera un silicato alcalino hidratado fluido que es muy higroscópico y que expande por hidratación. El consumo de iones OH⁻ de la solución facilita la disolución de los iones de Ca⁺² presentes en los componentes de la pasta de cemento, que comienzan a participar de la composición del silicato haciéndolo más rígido. Si este material logra recubrir todo el agregado entonces se podría formar una especie de membrana semipermeable de cierta rigidez, rica en calcio, la cual permitiría el ingreso de los iones alcalinos para continuar disolviendo la sílice del agregado pero evitaría la fuga de los silicatos alcalinos que continuarían formándose en el interior. De esta manera éstos se acumularían generando una presión interna tal que en última instancia fisuraría el agregado y la pasta circundante [2-3]. Si bien este modelo sirve como una primera aproximación para comprender mejor los procesos que llevan a la RAS, no deja de ser sintético y por lo tanto no explica todas las variabilidades composicionales y morfológicas que se observan en los materiales de neoformación.

Los productos vinculados con la RAS en los estadios iniciales son “geles” de estructura amorfa, sin embargo, estudios de detalle (p. ej. [4]) han revelado que internamente estos materiales poseen un orden de corto alcance (4 o 5 tetraedros de sílice solamente) con estructura similar a la kanemita (NaHSi₂O₄(OH)₂·2H₂O). Estos productos “amorfo” pueden evolucionar dando como resultado materiales de estructura cristalina similares a los minerales naturales, identificándose extremos ricos en Na (p. ej. kanemita), variedades ricas en Ca, Na y K (p. ej. mountainita) y extremos ricos en Ca (p. ej. tobermorita, okenita). Algunos autores también han identificado como fases cristalinas materiales de estructura similar a las zeolitas (p. ej. [5]), incorporando aluminio a su composición. Según Katayama [6], esta variabilidad parece corresponderse con un patrón donde los productos de neoformación evolucionan a partir de un silicato amorfo con contenidos variables de Na y K, el cual migra dentro del hormigón, enriqueciéndose en Ca proveniente de la pasta de cemento (y posiblemente también Al) y liberando álcalis para acercarse a la composición del CSH generado durante la hidratación de los silicatos del cemento.

En el presente trabajo se estudian productos de neoformación desarrollados en barras de mortero [7] y prismas de hormigón [8] realizados con triturados pétreos de la provincia de Córdoba a fin de avanzar sobre qué factores influyen en esas variabilidades y de qué manera lo hacen.

Materiales y métodos

Los materiales estudiados corresponden a barras de mortero y prismas de hormigón ensayados previamente mediante las normas IRAM 1674 [7] y 1700 [8] respectivamente [9-11]. Los resultados de esos ensayos se muestran en la Tabla 1. A 16 días [7] la mayoría de las rocas estudiadas se califican como no reactivas frente a la reacción álcali-sílice (expansiones < 0,10%) a excepción de las muestras L y M que se ubican dentro del rango marginal (expansión entre 0,10 y 0,20%) y la muestra P que dio expansiones muy superiores al límite establecido (0,305 %). Al extender los ensayos a 28 días, la muestra L prácticamente alcanza el límite de 0,20% y las muestras M y P lo superan ampliamente por lo que se califican como potencialmente reactivas. Además, se

observa que 6 de las muestras ubicadas por debajo de 0,10% a 16 días se encuentran ahora dentro del rango marginal (B, E, G, H, I, Ñ). A fin de verificar el potencial comportamiento de algunas litologías, se seleccionaron 10 muestras y se determinó la expansión a 1 y 2 años mediante el ensayo del prisma de hormigón [8]. Al cabo de 12 meses presentan expansiones por debajo del 0,04% establecido como límite para clasificarlas como potencialmente reactivas. Al extender el ensayo a 24 meses, la única muestra que supera el límite estipulado por la norma es la M. Las restantes manifiestan expansiones a 2 años por debajo del 0,032% y por lo general todas tienden a estabilizarse. Las muestras I y J son las únicas que si bien no superan el límite estipulado por la norma, continúan expandiendo sin estabilizarse completamente.

Los materiales utilizados provienen del sector oriental de las Sierras Pampeanas de Córdoba y corresponden a triturados pétreos recolectados en pilas de acopio (G: Mezcla de gneises, K: mezcla de anfibolitas e intrusivos graníticos, L: mezcla de

gneises milonitizados y O: mezcla de ortogneises y anfibolitas) y a rocas de afloramientos con potencialidad de ser explotadas como agregados pétreos (A: metadiorita, B: gneis granatífero, C: gneis granatífero cloritizado, D: serpentinita, E: gneis milonitizado, F: anfibolita, H: migmatita milonitizada, I: migmatita, J: ortogneis tonalítico, M: granitoide milonitizado, N: anfibolita, Ñ: ortogneis deformado, P: ortogneis afectado por procesos superpuestos de milonitización, cataclasis y formación de venas pseudotaquiliticas). La mineralogía de los materiales pétreos y las características del cuarzo contenido en ellos se resumen en la Tabla 2. Para la descripción de las muestras provenientes de pilas de acopio se utilizó la fracción comprendida entre 0,25 y 0,5 mm (pasante Tamiz N° 35, retenido Tamiz N° 60). En estas muestras no se informa el tamaño de grano del cuarzo contenido en la roca (si de subgranos) debido a que la fracción estudiada es más fina que el tamaño de grano de la roca. Los porcentajes informados se obtuvieron mediante conteo modal de las diferentes partículas. Los porcentajes que se mencionan para el resto de

Muestra	IRAM 1674		IRAM 1700	
	16 d	28 d	52 s	24 m
A	0,020	0,044	0,013	0,012
B	0,042	0,101	0,012	0,011
C	0,036	0,082	-	-
D	0,016	0,026	-	-
E	0,063	0,119	0,008	0,006
F	0,015	0,069	-	-
G	0,058	0,103	-	-
H	0,088	0,147	0,014	0,017
I	0,063	0,128	0,020	0,027
J	0,016	0,074	0,023	0,031
K	0,003	0,014	0,012	0,009
L	0,104	0,198	0,014	0,016
M	0,171	0,240	0,026	0,054
N	0,023	0,045	0,008	0,007
Ñ	0,077	0,137	-	-
O	0,037	0,058	-	-
P	0,305	0,390	-	-

Tabla 1: Variación de longitud (% de expansión) en barras de mortero [7] a 16 y 28 días de ensayo (16 d y 28 d), y en prismas de hormigón [8] a 52 semanas (52 s) y 24 meses de ensayo (24 m)

las muestras corresponden a valores estimados y fueron calculados bajo el microscopio óptico de polarización sobre secciones delgadas.

Las probetas post ensayo (barras a 28 días y prismas a 1 y 2 años) fueron estudiadas mediante estereomicroscopía, microscopía de polarización sobre secciones delgadas y microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante un equipo LEO 1450VP acoplado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) perteneciente al Laboratorio de Microscopía y Microanálisis de la Universidad Nacional de San Luis (las muestras fueron recubiertas por una película de carbono y se trabajó con un voltaje de aceleración de 15 keV, procurando superar las 800 cuentas durante los análisis semi-cuantitativos mediante EDS). Debido al escaso material de neoformación que se genera en este tipo de ensayos, no fue posible la determinación de especies minerales mediante difracción de rayos X (DRX).

Resultados

Descripción macroscópica de barras y prismas

Concluido los tiempos de ensayo de barras y prismas, se efectuó la observación de las distintas probetas bajo estereomicroscopio (lupa binocular) con el fin de determinar el grado de deterioro de las mismas a escala macroscópica. Las observaciones se focalizaron principalmente en la presencia de fisuras y en la identificación y caracterización de los productos de neoformación. Tanto las barras de mortero como los prismas de hormigón, no presentan evidencias de fisuramiento a escala macroscópica. Sin embargo, se observan distintos tipos de materiales rellenando cavidades, en la pasta de cemento o asociados a los agregados pétreos. En las Figuras 1 y 2 y Tabla 3, se resumen las principales características de los materiales neoformados identificados y su localización.

AE ¹	Mineralogía (%) ²	Ø (mm) ³	CM ⁴
A	Pl (55), Hbl (35), Qz (2-5) y Chl, Ttn, Rt, Ep, Ser, Opq (5-8)	G: ≤2	EO, BD y S (escaso)
B	Qz (50), Bt (25), Pl (15), Grt (5) y Zrn, Ser, Chl, Ep, Ap, Ms, Opq (5)	G: 8 - 1	EO, EB y BD (escaso).
C	Qz (45), Pl (30), Bt + Chl + Ser + Opq (15), Grt (5) y Ms, Zrn, Cal (5)	G: 6 - 0,1	EO (abundante), BD, S y GR (escaso)
D	Srp (85-90), Cal + Opq (10-15)	-	-
E	Qz (40), Bt + Ms (35), Pl (20) y Chl, Zrn, Cal, Grt, Opq (5)	G: ≤1, S: 0.04	EO, EB, BD (abundante) y S (escaso)
F	Hbl + Cpx (70), Qz (15), Bt + Pl (10) y Ser, Kfs, Zrn, Ttn, Cal, Ep, Opq (5)	G: ≤1, S: 0,1	EO, BD (abundante) y S (escaso)
G	PM: Bt (29), Qz (29), Pl (13), Hbl (3), Grt (2) y Kfs, Hyp, Ms, Cal, Ep, Ser, Opq (5). PP : gneises (19)	S: 0,04 - 0,01	EO, BD, S, GR y M (escaso)
H	Qz (20), Grt (20), Crd (15), Kfs (15), Bt (10), Pl (10), Sil (5) y Ser, Zrn, Cal, Chl, Ap, Kln, Opq (5)	G: 4 y 0,025, S: 0,025	EO, EB, BD (abundante) y S (escaso). M (frecuentes).
I	Qz (20), Grt (20), Crd (15), Kfs (15), Bt (10), Pl (10), Sil (5) y Ser, Zrn, Cal, Chl, Ap, Kln, Opq (5)	G: 10 - 4	EO (abundante). M (abundante).
J	Pl (50), Qz (30), Hbl + Bt + Chl + Opq + Kfs (15) y Ser, Ep, Cal, Zrn, Ap (5)	G: 4 - 0,1 y 15	EO, EB, BD (abundante).
K	PM: Hbl (40), Pl (15), Qz (4), Cpx (2) y Chl, Cal, Ttn, Srp, Bt, Ep, Opq (5). PP: anfíbolitas (31), intrusivos graníticos (3)	S: ≤0,02	EO, BD (abundante) y S (escaso).
L	PM: Bt (33), Qz (29), Pl (6), Ms (2) y Chl, Cal, Ep, Grt, Opq (5). PP: gneises (25)	S: ≤0,02	EO, BD, S y GR (abundante).
M	Qz (45), Pl (25), Kfs (15), Bt (10) y Ser, Cal, Ep, Chl, Ms, Zrn, Opq (5)	G: ≤4, S: 0,02	EO, BD, S (abundante) y GR (escaso).

N	Hbl (60), Pl (20), Cpx (10), Ttn (5) y Ep, Cal, Chl, Qz, Ser, Opq (5)	G: ≤0,1	EO (abundante). Escasas venillas de cuarzo (0,3-0,02 mm de espesor).
Ñ	Qz (35), Pl (35), Bt + Chl + Opq(25) y Ep, Ap, Zrn, Ser(5)	G: ≤2	EO, L, BD (abundante) y S (escaso). Escasas pseudotaquilitas y fajas cataclásticas (0,5 mm de espesor)
O	PM: Hbl (29), Qz (11), Pl (11), Bt (10) y Kfs, Ms, Ttn, Chl, Cal, Ep, Ser, Opq (5). PP: ortogneises (14), anfibolitas (20)	S: 0,04 - 0,01	EO (abundante), BD y S (escaso). Escasas fajas cataclásticas con cuarzo ≤ 0.01 mm. M (escaso).
P	Pl (50-53), Qz (10-15), Hyp (17-19), Bt (5-8), Hbl (5-8), Opq (3-5) y Kfs, Ap, Zrn (<5)	G: 1 - 2, S: ≤0,03	EO, BD, S y GR (abundante). Abundantes fajas cataclásticas con cuarzo triturado (~ 0,01 mm) y pseudotaquilitas (≤ 5 cm de espesor).

IAE: Agregado ensayado. 2% de cada fase. Pl (plagioclasa), Hbl (hornblenda), Qz (cuarzo), Chl (clorita), Ttn (titanita), Rt (rutilo), Ep (epidoto), Ser (sericita), Opq (minerales opacos), Ms (muscovita), Bt (biotita), Grt (granate), Zrn (circón), Ap (apatita), Cal (calcita), Srp (serpentina), Cpx (clinopiroxeno), Kfs (feldespato potásico), Hyp (hipersteno), Crd (cordierita), Sil (sillimanita), Kln (caolinita), PM: partículas monominerales, PP: partículas poliminerálicas). 3Ø: Tamaño de granos (G) y subgranos (S) del cuarzo en mm (diámetro aparente). 4CM: Características microestructurales asociadas a los granos de cuarzo (EO: extinción ondulante, EB: extinción en bloque, BD: bandas de deformación, L: lamelas, S: subgranos, GR: granos recrystalizados, M: mirmequitas).

Tabla 2: Mineralogía de los materiales pétreos y características del cuarzo contenido en ellos.

Morfología	Color	Respuesta al paso de la luz	Localización	Detectado en	
				Barras	Prismas
Masivo (Figura 1a)	-	Transparente	Tapizando cavidades	x	x
Masivo (Figura 1b)	Blanco	Translúcido	Tapizando cavidades	x	x
Masivo	Blanco	Translúcido	Rellenando cavidades		x
Cristalino	Blanco	Translúcido	Tapizando cavidades	x	x
Cristalino (Figura 1c)	Blanco	Translúcido	Rellenando cavidades	x	x
Masivo (Figura 1d)	Blanco	Opaco	Tapizando cavidades	x	x
Masivo (Figura 1e)	Blanco	Opaco	En la pasta y sobre la superficie de agregados		x
Masivo (Figura 2a)	-	Transparente	En la pasta y sobre la superficie de agregados		x
Acicular (Figura 2b)	-	Transparente	Tapizando cavidades	x	x
Acicular (Figura 2c)	Blanco	Translúcido	Tapizando cavidades	x	x
Placas semicirculares (Figura 2d)	-	Transparente	Tapizando cavidades	x	x
Placas semicirculares	Blanco	Opaco	Tapizando cavidades	x	x

Tabla 3: Materiales identificados en barras y prismas post ensayo.

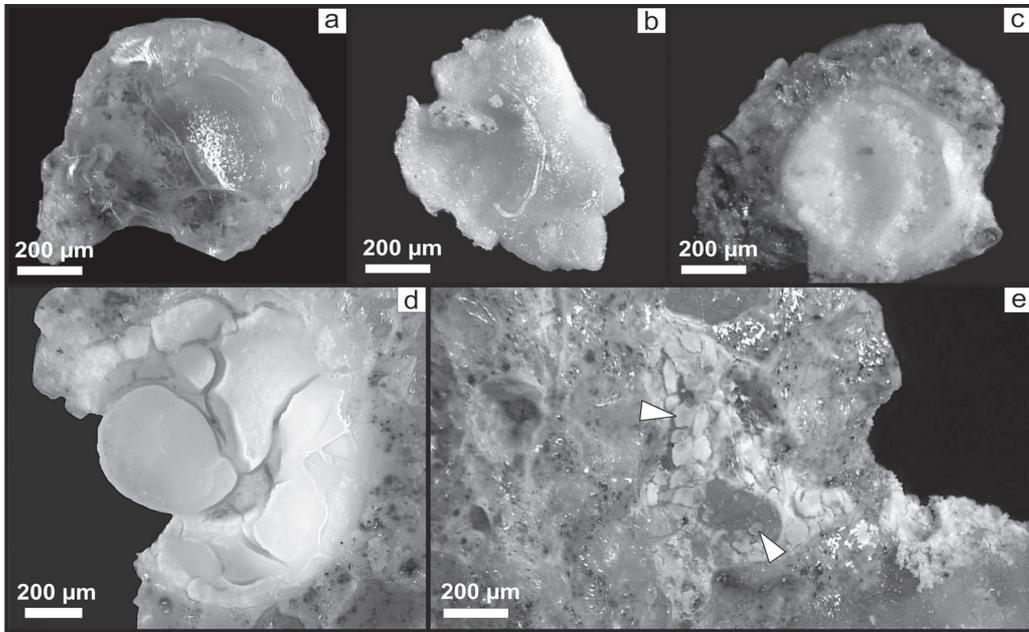


Figura 1. Fotografías de los productos de neoformación bajo estereomicroscopio. a) Material transparente masivo (extraído de una cavidad). b) Material blanco masivo translúcido (extraído de una cavidad). c) Material blanco cristalino translúcido que rellena una cavidad. d) Material blanco masivo opaco que recubre una cavidad. e) Material blanco masivo opaco depositado sobre la pasta y los agregados (flechas).

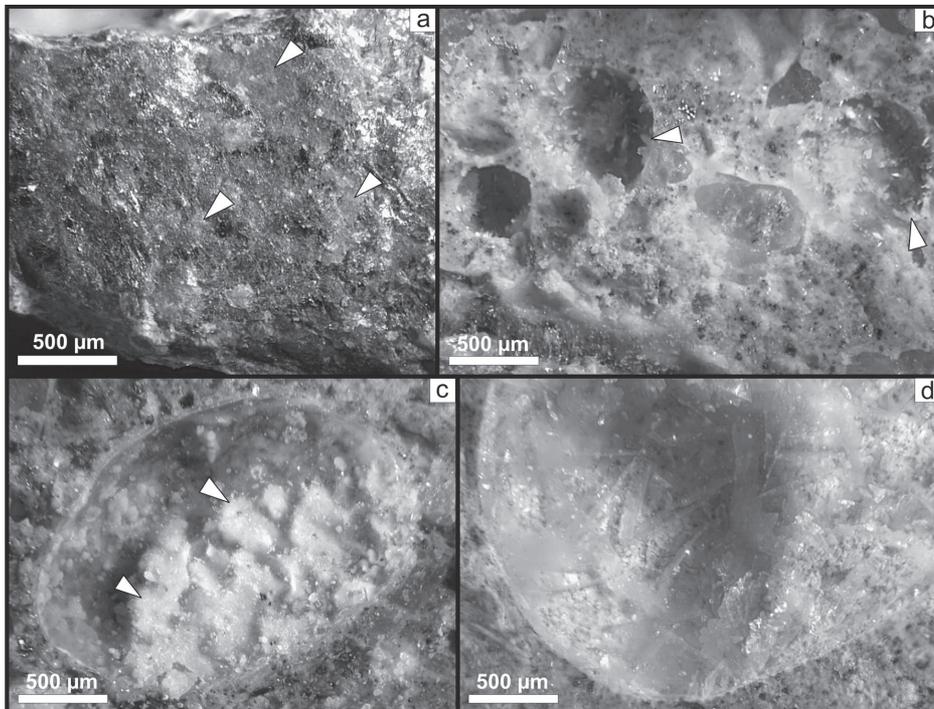


Figura 2. Fotografías de los productos de neoformación bajo estereomicroscopio. a) Material transparente masivo sobre la superficie de un agregado (flechas). b) Material transparente acicular en cavidades (flechas). c) Material blanco acicular translúcido en cavidad (flechas). d) Material en forma de placas semicirculares transparente que recubre una cavidad.

Descripción microscópica de barras y prismas

Una vez concluida la etapa de observación macroscópica de las barras y prismas bajo lupa binocular, se llevó a cabo el examen petrográfico. Las barras de mortero presentan cavidades de aire que van de ~3,2 mm hasta algunas decenas de micras. Si bien un gran porcentaje de estos no presenta relleno, es común la presencia de materiales con diferente respuesta óptica que se alternan formando capas concéntricas y que van recubriendo los bordes de las cavidades. En la Figura 3 se puede observar un material isótropo (amorfo) tapizando una cavidad y sobre éste un

material cristalino laminar a fibroso que crece hacia el centro de la misma (Figura 3 a y b). La cantidad de cavidades con relleno parcial aumenta en aquellas probetas confeccionadas con agregados que presentan fuertes evidencias de deformación (p. ej. muestras L, M y P). Por lo general no se observa deterioro significativo de la pasta aunque en algunas barras aparecen microfisuras perigranulares, intergranulares e intragranulares de 2 µm hasta ~100 µm de apertura, algunas de ellas rellenas por un material laminar a fibroso de bajo color de interferencia o masivo isótropo, y por lo general asociadas a agregados con cuarzo tensionado (Figura 3 c-f).

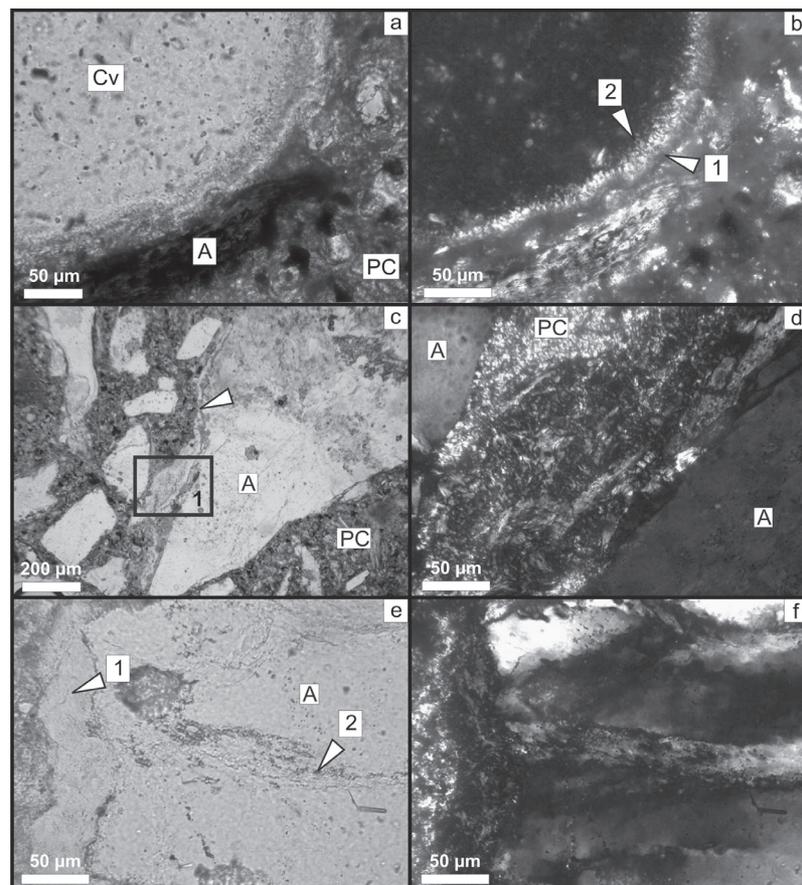


Figura 2. Fotomicrografías. a y b) Cavidad parcialmente rellena con materiales de neoformación en barra a 28 días confeccionada con la muestra L. 1: Material isótropo hacia el contacto con la pasta de cemento. 2: Material laminar a fibroso de bajo color de interferencia hacia el centro de la cavidad (a: nicoles paralelos, b: nicoles cruzados) c-f) Barra a 28 días confeccionada con la muestra M. c) Microfisura perigranular en la interfase pasta-agregado (flecha). d) Detalle del sector 1. Material de neoformación de hábito fibroso a laminar y bajo color de interferencia. e y f) Microfisura perigranular (1) en la interfase pasta-agregado rellena de un material de hábito laminar a fibroso y bajo color de interferencia. Se observan sectores dentro del agregado (2) con evidencias de disolución (c y d: nicoles paralelos, e y f: nicoles cruzados). PC: Pasta de cemento. A: Agregado. Cv: cavidad.

Los prismas de hormigón presentan un mejor estado de conservación respecto a las barras a 28 días. A su vez no existen grandes diferencias entre los ensayados a 1 y 2 años excepto por la mayor aparición de agregados de cuarzo con bordes disueltos y el mayor desarrollo de microfisuras y productos de neoformación en los segundos. En los prismas, los vacíos de aire alcanzan tamaños levemente mayores respecto a los de las barras (≤ 4 mm) y por lo general sin relleno, aunque existen algunos que presentan una fina capa de material masivo de bajo color de interferencia y en ocasiones acicular. Por lo general el estado de la pasta es muy bueno y sólo se observan algunas microfisuras perigranulares, e intergranulares de hasta 5 μm de apertura, poco persistentes. El prisma ensayado a 2 años confeccionado con la muestra M es diferente. En este último se observan microfisuras de hasta 50 μm de apertura, de tipo perigranular y rellenas de un material de bajo color de interferencia asociadas a agregados con alto contenido de cuarzo tensionado (Figura 4).

SEM-EDS de los productos de neoformación identificados en barras y prismas

A fin de profundizar sobre la morfología y composición química semi-cuantitativa de los distintos materiales de neoformación identificados bajo lupa binocular, se seleccionaron fragmentos de barras de mortero y prismas de hormigón post ensayo (a 28 días y a 24 meses respectivamente), y se analizaron mediante SEM-EDS.

El material transparente masivo que tapiza cavidades de aire (Figuras 5a, d), no presenta estructura definida (Figuras 5b, e). Según los análisis por EDS corresponde a silicatos con cantidades variables de sodio (Figuras 5c, f) y en ocasiones escaso potasio. En la superficie de casi todos los materiales masivos transparentes estudiados se observa el desarrollo de pequeños cristales prismáticos (Figura 5e) compuestos principalmente por Na y O (composición determinada en el punto 3, Figura 5e).

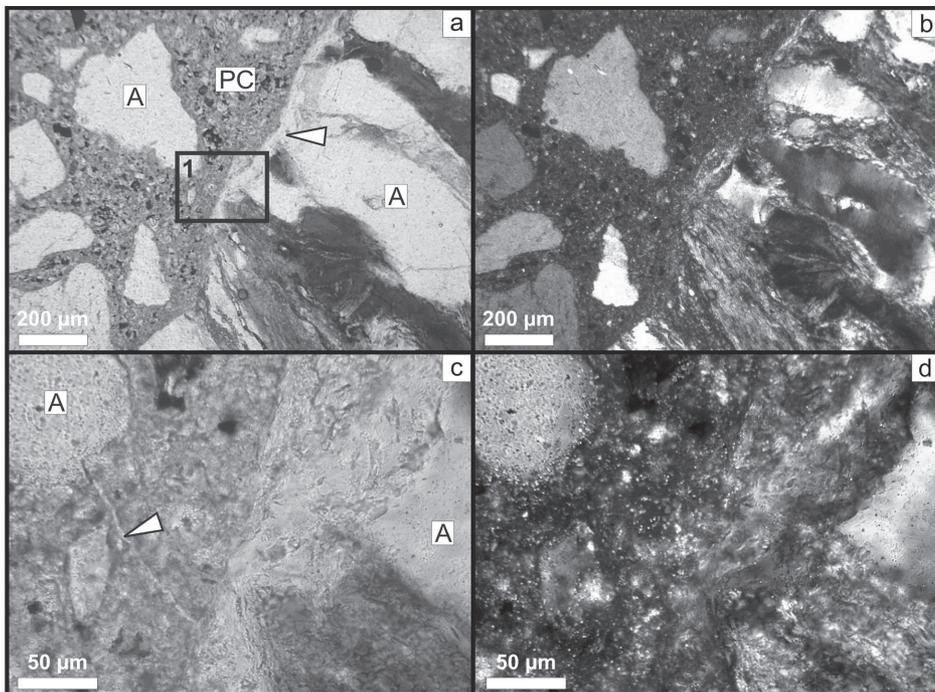


Figura 4. Fotomicrografías. Prisma a 2 años confeccionado con la muestra M. a y b) Microfisura perigranular en la interfase pasta-agregado (flecha). c y d) Detalle del sector 1. La microfisura perigranular presenta límites irregulares hacia el agregado y netos hacia la pasta. Está rellena de un material de hábito laminar a fibroso y bajo color de interferencia. A la izquierda se observa una microfisura muy fina, tipo intergranular (flecha) asociada a un grano de cuarzo con bordes parcialmente disueltos (a y c: nicoles paralelos, b y d: nicoles cruzados). PC: Pasta de cemento. A: Agregado.

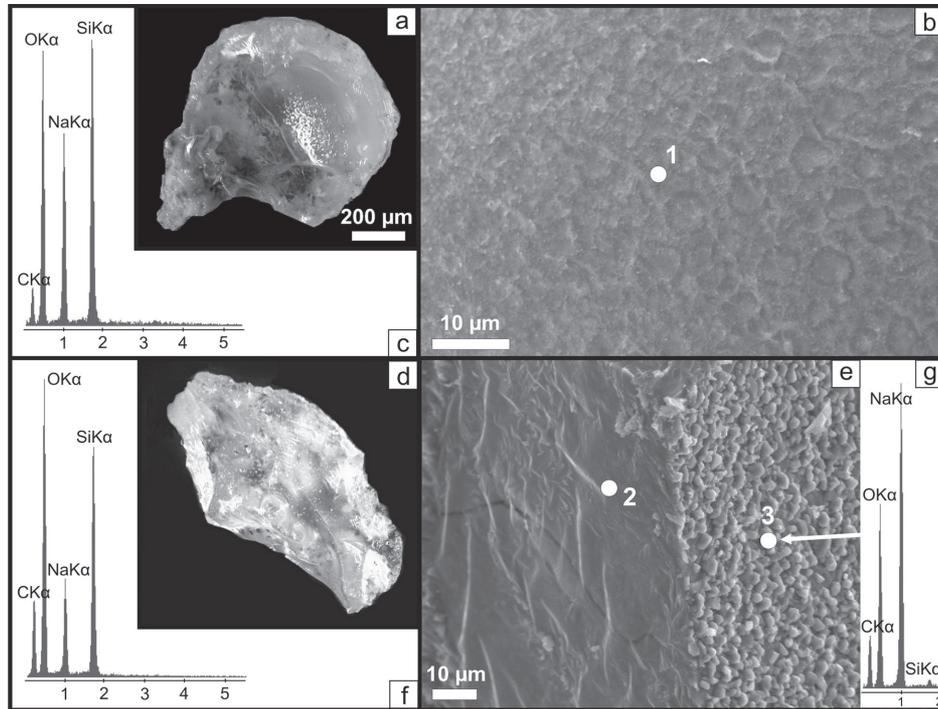


Figura 5. SEM-EDS. a) Fotografía de material transparente masivo extraído de una cavidad (barra confeccionada con el agregado L) e imagen de electrones secundarios (b) de su superficie. c) Espectro de EDS del punto (1). d) Fotografía de material transparente masivo extraído de una cavidad (barra confeccionada con el agregado P e imagen de electrones secundarios (e) del sector (2). f) Espectro de EDS en el punto (2). g) Espectro de EDS en el punto (3).

El material blanco translúcido masivo (Figura 6a) reconocido en cavidades no presenta estructura cristalina definida y su superficie es rugosa (Figura 6b). Según los análisis por EDS corresponde a silicatos de calcio, sodio y potasio (Figura 6c). El material blanco translúcido cristalino (Figura 6d y 7a, d) identificado bajo lupa binocular, a la escala del SEM muestra variaciones morfológicas y composicionales. Se pueden observar materiales cristalinos de hábito laminar en forma de placas semicirculares que se agrupan formando rosetas (Figura 6e) adjudicados a silicatos de calcio y sodio (Figura 6f) y productos cristalinos de hábito prismático (Figura 7b y f) que corresponden principalmente a silicatos de sodio (Figura 7c) aunque según los sectores, también pueden contener calcio. La Figura 7e es una imagen de electrones retrodispersados de una cavidad rellena por dos materiales diferentes. En el sector central se observa un producto gris oscuro de hábito prismático (Figura 7f) que corresponde a un silicato de sodio con escaso calcio (Figura 7h) y en el borde de la cavidad se observa una capa

fina de otro material (gris claro) sin morfología definida (Figura 7g) y composicionalmente similar al material central aunque más enriquecido en calcio y silicio. Bajo lupa binocular este último es blanco translúcido cristalino mientras que la fina capa del borde se muestra transparente y masiva (Figura 7d).

El material blanco masivo opaco identificado en cavidades (Figura 8a), en la pasta de cemento y sobre la superficie de algunos agregados (Figura 8f) es cristalino a la escala del SEM (Figura 8b). Se reconocen pequeños cristales (<1 μm) sin hábito definido que se agrupan formando una masa esponjosa generalmente agrietada (Figura 8g). A partir de este material crecen fibras cortas y delgadas, en ocasiones curvadas y de terminación recta o doblemente biseladas (Figura 8c). Estos productos corresponden a silicatos de calcio, sodio y potasio (Figuras 8d, e y h).

El material transparente masivo identificado en la pasta de cemento y sobre la superficie de

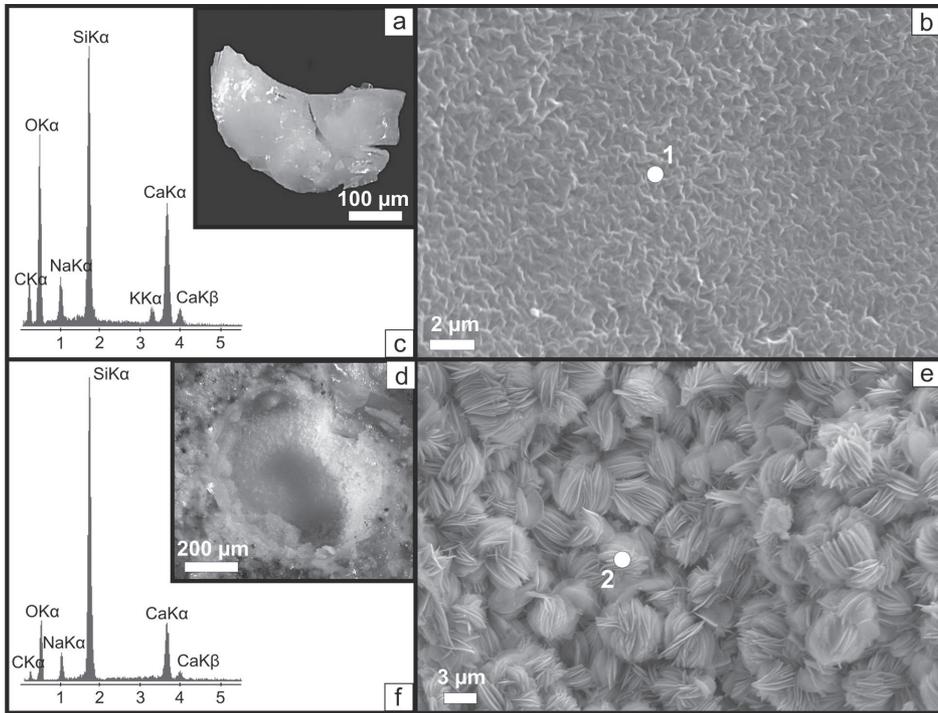


Figura 6. SEM-EDS. a) Fotografía de material blanco translúcido masivo extraído de una cavidad (prisma confeccionado con la muestra M) e imagen de electrones secundarios (b) de su superficie. c) Espectro de EDS en el punto (1). d) Material blanco translúcido cristalino en una cavidad (barra confeccionada con la muestra M) e imagen de electrones secundarios (e) de su superficie. f) Espectro de EDS en el punto (2)

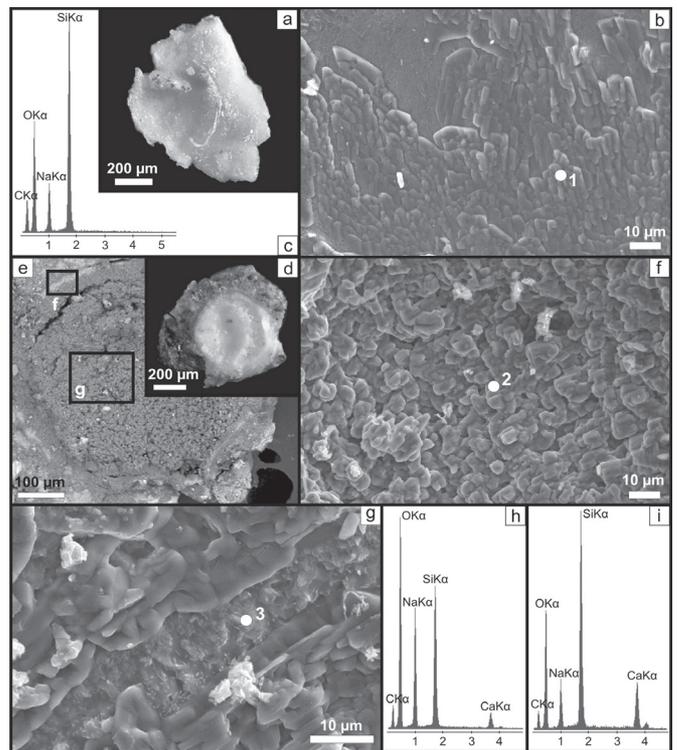


Figura 7. SEM-EDS. a) Fotografía de material blanco translúcido cristalino extraído de una cavidad (barra confeccionada con la muestra P) e imagen de electrones secundarios (b) de su superficie. c) Espectro de EDS tomado en el punto (1). d) Fotografía de material blanco translúcido cristalino en una cavidad (barra confeccionada con la muestra P) e imagen de electrones retrodispersados (e) de la misma cavidad. f) Imagen de electrones secundarios del sector (f). g) Imagen de electrones secundarios del sector (g). h) Espectro de EDS tomado en el punto (2). i) Espectro de EDS tomado en el punto (3).

agregados (Figura 9a) cristaliza en forma de placas hexagonales de aproximadamente 2 μm que se dispone de manera desordenada aunque casi siempre perpendicular a la superficie de los agregados (Figura 9b). Corresponde a un aluminosilicato de sodio, calcio y pequeñas cantidades de potasio (Figura 9c). El material acicular transparente que tapiza cavidades (Figura 9d) está conformado por ramilletes de cristales prismáticos largos (de hasta $\sim 80 \mu\text{m}$) de sección hexagonal (Figura 9e). Estos cristales son sulfoaluminatos de calcio (Figuras 9f). Según su morfología y composición probablemente correspondan a ettringita.

El material blanco translúcido acicular que recubre cavidades (Figura 10a) está conformado por ramilletes de fibras cortas (de hasta $\sim 20 \mu\text{m}$) y muy delgadas ($\sim 0,5 \mu\text{m}$), generalmente curvadas y de terminación recta o en punta (Figura 10b). Estas fibras crecen a partir de un material masivo que por sectores se vuelve cristalino y donde se reconocen láminas semicirculares muy apretadas (Figura 10c) que corresponden a silicatos de calcio y sodio (Figura 10d). La fibras son muy finas como para determinar su composición mediante EDS, sin embargo al enfocar el haz de electrones sobre las mismas, se observa un incremento relativo del sodio y oxígeno, y decrecimiento del calcio y silicio (Figura 10e).

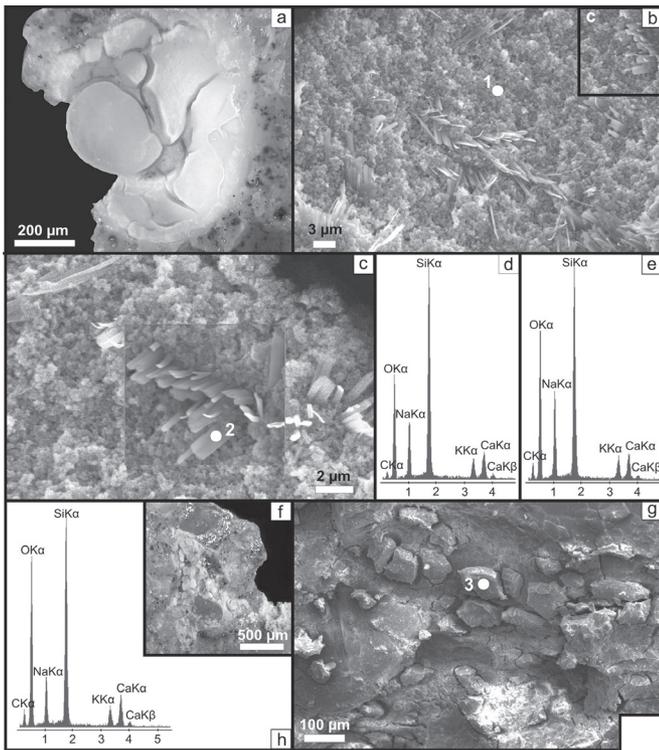


Figura 9. SEM-EDS. a) Fotografía de material transparente depositado sobre la superficie de un agregado (barra confeccionada con la muestra P) e imagen de electrones secundarios (b) de su superficie. c) Espectro de EDS tomado en el punto (1). d) Fotografía de material transparente acicular tapizando una cavidad (prisma confeccionado con la muestra M) e imagen de electrones secundarios (e) de las fibras. f) Espectro de EDS del punto (2).

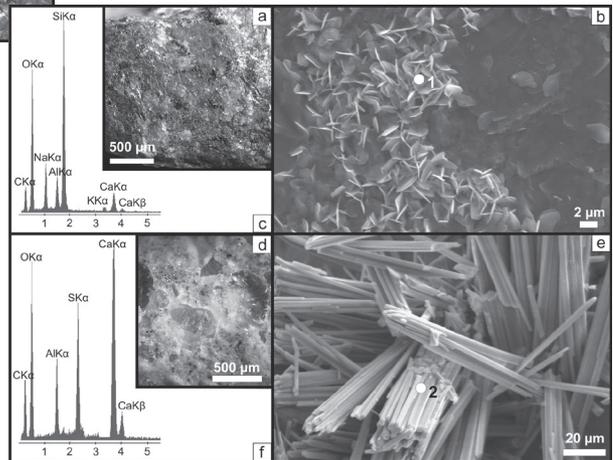


Figura 8. SEM-EDS. Fotografía de material blanco masivo opaco en una cavidad (prisma confeccionado con la muestra M) e imagen de electrones secundarios (b) de su superficie. c) Imagen de electrones secundarios del sector (c). d) Espectro de EDS en el punto (1). e) Espectro de EDS en el punto (2). f) Fotografía de material blanco masivo opaco sobre la pasta de cemento y agregados (prisma confeccionado con la muestra M) e imagen de electrones secundarios (g) de su superficie. h) Espectro de EDS tomado en el punto (3).

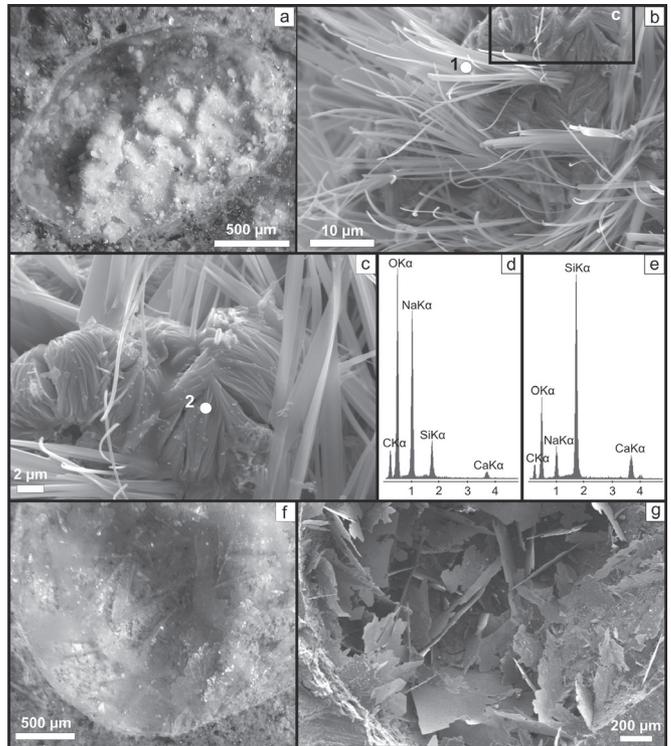


Figura 10. SEM-EDS. a) Fotografía de material blanco translúcido acicular en una cavidad (barra confeccionada con la muestra L) e imagen de electrones secundarios (b) de las fibras. c) Imagen de electrones secundarios correspondiente al sector (c). d) Espectro de EDS tomado en el punto (1). e) Espectro de EDS tomado en el punto (2). f) Fotografía de material en forma de placas semicirculares transparentes en una cavidad (barra confeccionada con la muestra L) e imagen de electrones secundarios (g) de las mismas.

Finalmente, las placas semicirculares transparentes (Figura 10f) y en ocasiones blancas opacas que se depositan en cavidades, bajo SEM aparecen como cristales hexagonales euhedrales, esqueléticos o no (Figura 10g) compuestos por oxígeno y calcio. Según su composición y morfología probablemente correspondan a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Consideraciones y Conclusiones

El estudio detallado de los productos de neoformación asociados a la RAS y de los agregados que funcionan como fuente de sílice para su generación, resulta fundamental para comprender como ha evolucionado el proceso de reacción. Si bien el análisis bajo lupa binocular es una técnica sencilla y muchas veces pasada por alto por los investigadores, es una herramienta fundamental para describir la localización, morfología, color, etc., de los materiales de neoformación. Esto no sólo resulta de gran ayuda para tomar decisiones sobre estudios posteriores de mayor detalle, sino que es una herramienta relativamente económica para una primera caracterización de ésta y otras patologías.

En general las barras de mortero ensayadas a 28 días presentan cavidades de aire vacías o parcialmente rellenas por capas de material con diferente respuesta óptica pudiendo identificarse productos masivos sin estructura cristalina (isótopos) y sobre éstos, materiales cristalinos (laminares a fibrosos) de bajo color de interferencia que se disponen perpendicularmente al borde de las cavidades y que crecen hacia el interior de las mismas. Su composición y morfología es muy variable en consonancia con los antecedentes existentes a nivel mundial [1]. Por lo general en las barras de mortero se observan productos ricos en Si y Na, transparentes y amorfos (de aspecto vítreo) o prismáticos, y materiales en forma de placas semicirculares que se disponen en forma de rosetas ricas en Si con contenidos menores de Na y Ca. El K está ausente o en muy baja proporción. El dominio de Na frente al K, posiblemente se deba a las características de la solución de ensayo, lo que también justificaría el desarrollo de materiales fibrosos muy ricos en sodio, cristalizando por encima de los productos relacionados con la RAS.

En ocasiones se observa enriquecimiento en Ca y empobrecimiento en Na de los materiales que rellenan las cavidades cuando se encuentran en

contacto con la pasta. Este es un proceso conocido y se produce por interacción de los productos con el mortero, incorporando Ca y liberando parte del Na a la solución de poro. Mediante este mecanismo, se produce una renovación de los álcalis, los cuales estarán nuevamente disponibles para participar en la generación de nuevos silicatos alcalinos de neoformación.

Además, los productos enriquecidos en Ca son más rígidos y menos fluidos que los compuestos únicamente por Na y/o K, por lo que no suelen ser exudados y se mantienen en la microestructura del hormigón contribuyendo en mayor medida a las expansiones por RAS.

Los materiales identificados en los prismas de hormigón van de amorfos a cristalinos (fibrosos, laminares, en forma de placas semicirculares y, masivos de aspecto esponjiforme constituidos por pequeños cristales). Por lo general corresponden a silicatos hidratados con cantidades variables de Na, Ca y K. Si bien el contenido de Na domina sobre el de K, es importante remarcar que a diferencia de la composición de los materiales estudiados en las barras de mortero, los productos identificados en los prismas poseen K en cantidades significativas. Esto probablemente esté relacionado a la menor agresividad de la solución utilizada para ensayar las probetas, lo que permite una mayor participación de los álcalis provenientes del cemento (tanto Na como K).

En algunos casos también se detectó Al en proporciones similares a las de Na sobre la superficie de los agregados sugiriendo la formación de materiales de estructura zeolítica, aunque esto no pudo ser confirmado por DRX debido al escaso material neoformado.

Las barras de mortero presentan mayor cantidad de material de neoformación respecto de los prismas de hormigón y el contenido se incrementa con la expansión. Este comportamiento parece estar relacionado con la agresividad del método de ensayo y con la estabilidad de la sílice contenida en los agregados reactivos (mayor inestabilidad de la sílice cuanto más agresiva es la solución de ensayo). La reactividad de los agregados de reacción lenta está vinculada principalmente con la generación de discontinuidades en la estructura cristalina del cuarzo producto de los procesos de

deformación que afectan la roca. La presencia de extinción ondulante o en bloque, lamelas y bandas de deformación y el subgranulado del cuarzo, son características microestructurales que generan sitios de alta inestabilidad y es donde comienza la disolución del mineral silíceo inestable bajo condiciones de elevada alcalinidad (p. ej. 12). A su vez, los contactos intergranulares así como los bordes de los subgranos probablemente sirvan como canales para el ingreso de las soluciones alcalinas (Figura 3 e y f).

Los materiales se localizan en microfisuras en la pasta, en la interfase pasta-agregado y rellenando cavidades. La nucleación y crecimiento de los silicatos de neoformación será facilitada en aquellos sectores donde ya exista el espacio para que se desarrollen estos procesos, es decir en cavidades de aire accidental donde los materiales se ordenan hacia el interior de las mismas o en microfisuras previas donde crecen en forma ordenada perpendicular a las paredes. En la interfase pasta-agregado el proceso suele ser diferente ya que la nucleación y crecimiento se produce en sectores muy porosos pero reducidos por lo que el espacio disponible se satura rápidamente y el crecimiento es más desordenado (esto puede cambiar si se produce una microfisura perigranular con anterioridad). Su localización también juega un papel importante en los procesos expansivos ya que en sectores donde existe espacio previo (cavidades, microfisuras), el material de neoformación tiende a crecer sin ejercer tensiones significativas, mientras que en la interfase pasta-agregado, lo hace generando su espacio y por lo tanto sí ejerce tensiones internas que debilitan al hormigón.

La ettringita observada en probetas de ensayo es de tipo secundaria y por lo general cristaliza sobre los materiales de neoformación relacionados con la RAS, posiblemente porque estos últimos actúan como sitios favorables para su nucleación.

Las variabilidades morfológicas y composicionales de los productos asociados a la RAS dependen de un gran número de factores como el tipo de solución utilizada en el ensayo, el tiempo de ensayo, el tipo de roca que ha participado en la reacción y las características microestructurales de la sílice presente en los agregados (en este caso el cuarzo), la disponibilidad de espacio para

la nucleación y crecimiento de los productos de neoformación, la interacción de los materiales neoformados con la pasta de cemento, etc. La utilización de herramientas de caracterización complementarias (p. ej. estereomicroscopía, microscopía, SEM-EDS), resulta de suma utilidad no solo para determinar la presencia de productos asociados a la RAS, su localización y vinculación con los agregados que sirvieron de aporte de sílice para su generación, sino para comprender mejor el proceso y tomar medidas de mitigación, reparación o rehabilitación en las estructuras afectadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Edgardo Baldo, al CICTERRA (CONICET-UNC), a la CIC de la provincia de Bs. Aires y al Dpto. de Geología de la UNS. El trabajo fue financiado parcialmente por el proyecto SECyT-UNS 24/H114.

Referencias

- (1) Broekmans, M.A.T.M.: "Deleterious Reactions of Aggregate With Alkalis in Concrete", en: Broekmans, M.A.T.M. y Pollmann, H. (eds.), *Applied Mineralogy of Cement & Concrete, Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 74 (2012), pp. 279-364.
- (2) Ichikawa, T., Miura, M.: "Modified model of alkali-silica reaction", *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, n° 9 (2007), pp. 1291-1297.
- (3) Ichikawa, T.: "Alkali-silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect", *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, n° 8 (2009), pp. 716-726.
- (4) Benmore, C.J., Monteiro, P.J.M.: "The structure of alkali silicate gel by total scattering methods", *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, n° 6 (2010), pp. 892-897.
- (5) Marfil, S.A., Maiza, P.J.: "Zeolite crystallization in portland cement concrete due to alkali-aggregate reaction", *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, n° 6 (1993), pp. 1283-1288.
- (6) Katayama, T.: "The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) - Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR", *Cem. and Concr. Res.*, Vol. 40, n° 4 (2010), pp. 643-675.
- (7) IRAM 1674: "Agregados. Determinación de la reactividad alcalina potencial. Método acelerado de la barra de mortero", Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (1997), p. 14.
- (8) IRAM 1700: "Agregados. Determinación del cambio de longitud en prismas de hormigón, debido a la reacción álcali-agregado", Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (1997), p. 16.
- (9) Locati, F. "Estudio de las rocas del basamento ígneo-metamórfico de la Sierra Chica de Córdoba, utilizadas como agregados para hormigón: Su comportamiento frente a la reacción álcali-agregado (RAA)", Tesis Doctoral, Doctorado en Ciencias Geológicas, FCEfYN-UNC, p. 248, Córdoba, (2012).
- (10) Locati, F., Marfil, S., Batic, O.: "Sustainable use of concrete aggregates in Argentina", en: *Environmental Geosciences and Engineering Survey for Territory Protection and Population Safety International Conference, EngeoPro-2011*, pp. 552-557, Moscú, Rusia, (2011).
- (11) Locati, F., Marfil, S., Batic, O., Baldo, E.: "Metamorphic rocks from Córdoba (Argentina) and the alkali-silica reaction", en: Williams, A.L., Pinches, G.M., Chin, C.Y., McMorran, T.J., Massey, C.I. (eds.), *Geologically Active, Proc. of the 11th IAEG Congress*, pp. 4339-4346., Auckland, New Zealand, (2010).
- (12) Locati, F., Marfil, S., Baldo, E.: "Effect of ductile deformation of quartz-bearing rocks on the alkali-silica reaction", *Engineering Geology*, Vol. 116, n° 1-2 (2010), pp. 117-128.