

## VARIACIÓN QUÍMICA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN Y SU RELACIÓN CON AGREGADOS PÉTREOS DE REACCIÓN LENTA EN UNA ESTRUCTURA DE HORMIGÓN AFECTADA POR LA RAS

Francisco Locati<sup>1</sup>, Silvina Marfil<sup>2</sup>, Pedro Maiza<sup>2</sup>, Alberto Giovambattista<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CICTERRA (CONICET-UNC), Córdoba, flocati@unc.edu.ar

<sup>2</sup> Dpto. de Geología-UNS; CGAMA-CIC-UNS, Bahía Blanca, smarfil@uns.edu.ar

<sup>3</sup> Consultor en tecnología para grandes obras de hormigón, agiovambattista@gmail.com

### RESUMEN

---

El estudio textural-composicional de los productos asociados con la reacción álcali-sílice (RAS), no solo sirve para verificar la existencia de la reacción, sino también para comprender las fases minerales que sirvieron de fuente de sílice para generarlos y evaluar el grado de evolución del proceso. En este trabajo se realizaron estudios por petrografía, DRX, MEB-EDS y microsonda de electrones, sobre el hormigón de una estructura de la provincia de Tucumán afectada por RAS. Los agregados (grueso y fino) provienen del río Salí y están compuestos por rocas metamórficas (con cuarzo microcristalino por encima del 5 %), graníticas y sedimentarias. Los productos de reacción corresponden a silicatos alcalinos hidratados y evolucionan, de cristalinos en el interior del agregado, a amorfos en la interfase agregado-pasta de cemento. La relación atómica Ca/Si y Ca/(Na+K) de los productos aumenta a medida que existe una mayor interacción con la pasta de cemento.

**Palabras claves:** reacción álcali-sílice, gel, cuarzo microcristalino, composición química

### INTRODUCCIÓN

Desde mediados del siglo pasado [1], existen numerosos estudios que dan cuenta sobre estructuras de hormigón afectadas por la reacción álcali-sílice (RAS) en Argentina. Entre ellas pueden mencionarse pavimentos de la Mesopotamia realizados con agregados basálticos [2], pavimentos y otras estructuras en las provincias de Córdoba y Tucumán realizados con rocas que contienen cuarzo fuertemente tensionado y microcristalino [3-5], pavimentos en el norte de la provincia de Buenos Aires con arenas ricas en calcedonia y ópalo [1, 5], pavimentos urbanos y rutas en el sur de la provincia de Buenos Aires realizados con agregados con vidrio volcánico [6], entre muchas otras.

Si bien son abundantes los aportes en nuestro país tendientes a caracterizar los productos de la RAS, en especial a través de estudios petrográficos, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con espectrometría de rayos X por dispersión de energías (MEB-EDS), poco se ha avanzado sobre el estudio de las variaciones químicas de estos productos en su contexto microestructural a través de análisis cuantitativos con microsonda de electrones. Mediante este tipo de análisis, y tomando ciertos recaudos durante la preparación de la muestra y la medición en el equipo para evitar la pérdida de material y la lixiviación de álcalis [7], es posible evaluar no solo la composición química cuantitativa de los productos de reacción, sino también estudiar su interacción con los agregados pétreos y la pasta de cemento. El proceso que da inicio a la RAS es bien

conocido y se produce por el ataque de los iones hidroxilo presentes en la solución de poro del hormigón de elevada alcalinidad a la sílice reactiva presente en los agregados pétreos. Para que se produzca este proceso, deben confluir diferentes factores, como humedad relativa elevada, álcalis suficientes y la presencia de componentes silíceos reactivos en el agregado. Los productos que se generan corresponden a silicatos alcalinos (Na, K) hidratados con contenidos variables de calcio, que pueden absorber agua incrementando su volumen, generando expansiones que pueden superar la resistencia a tracción del hormigón [8]. Los productos de la RAS varían desde amorfos a cristalinos. Si bien aún hoy en día no se ha podido determinar con exactitud la estructura cristalina de los productos de la RAS, estudios recientes proponen una similitud con el mineral monoclinico shlykovita, un filosilicato de fórmula teórica  $KCa[Si_4O_9(OH)].3H_2O$  [9, 10]. Estos materiales poseen características cristalográficas similares a las arcillas y las zeolitas. Por un lado se ha determinado la disposición en capas separadas por espacios interlaminares y cationes intercambiables débilmente unidos al igual que en las arcillas, y por otro, la presencia de canales y cavidades que alojan cationes y moléculas de agua al igual que en las zeolitas [11]. Por lo general, es frecuente el desarrollo de estos productos cristalinos "tipo roseta" en el interior de los agregados pétreos (en contactos intergranulares o fisuras). Cuando estos materiales alcanzan la interfase agregado-pasta cementícea, se enriquecen en calcio, a expensas de los álcalis (Na y K) y se vuelven amorfos [10, 12].

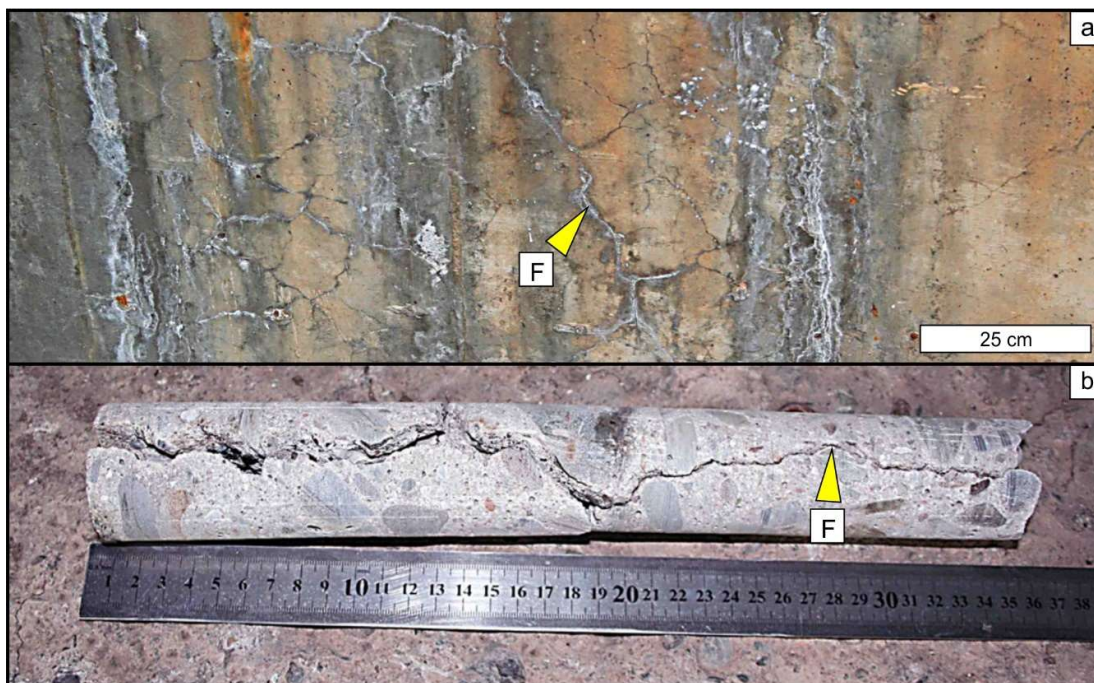
Según Katayama [12], a partir del análisis de los productos de la RAS en diferentes sectores de la microestructura del hormigón y de los componentes hidratados del cemento (principalmente silicatos de calcio hidratado, SCH), es posible establecer tres tipos de tendencias evolutivas. Para esto, utiliza diagramas composicionales proyectando los valores de relaciones atómicas Ca/Si vs. Ca/(Na+K) de los materiales analizados. Según este autor, las tendencias evolutivas pueden ser Tipo I, cuando la relación atómica Ca/(Na+K) crece de forma constante con la relación Ca/Si, y además hay convergencia con la composición de los SCH; Tipo II, cuando los valores se proyectan en dos líneas paralelas y con mayor dispersión de los datos; y Tipo III, cuando la línea evolutiva de la composición de los productos de la RAS presenta una deflexión, con una primera parte similar a la Tipo I (convergente) y la segunda parte de tendencia horizontal.

En el presente trabajo se estudian testigos de hormigón de una estructura de la provincia de Tucumán afectada por RAS, a fin de determinar los cambios composicionales de los productos en función del contexto microestructural y evaluar su tendencia evolutiva.

## **MATERIALES**

Se trabajó sobre testigos de hormigón extraídos de una estructura con evidencias de RAS (Figuras 1a y 1b), construida con agregados fluviales de la cuenca Salí-Dulce (provincia de Tucumán). Es conocido el comportamiento reactivo de dichos agregados, tanto en ensayos de laboratorio [13] como en estructuras en servicio [5]. Se debe a la presencia mayoritaria de rocas metamórficas de grano fino, ricas en cuarzo fuertemente tensionado y microcristalino. La cinética de reacción con este tipo de agregados es lenta, por lo que necesita varios años para evidenciarse, siempre que las mismas estén expuestas a condiciones apropiadas de humedad.

La obra presenta el típico fisuramiento en forma de mapa con desarrollo de productos de reacción en el interior de las fisuras afectando gran parte de la masa del hormigón (Figura 1a). En la Figura 1b se puede ver un testigo extraído en coincidencia con una fisura superficial, que continúa en profundidad hasta por lo menos 35 cm. El desarrollo de la RAS se produjo por la presencia de los agregados reactivos, sectores de la estructura en contacto con agua y el uso de un cemento con elevado contenido de álcalis.



**Figura 1:** a) Fisuración en forma de mapa en la superficie de la estructura afectada por RAS. b) Testigo de hormigón extraído en coincidencia con una fisura en superficie.

## MÉTODOS

Se realizaron estudios petrográficos con estereomicroscopio y microscopía óptica sobre secciones delgadas para evaluar la composición de los agregados y el estado del hormigón, en especial el desarrollo de productos de neoformación, coronas de reacción y la presencia de microfisuras. Para ello se utilizó un estereomicroscopio Olympus trinocular SZ-PT y un microscopio óptico de polarización Leica DM750P.

Los productos de reacción fueron analizados por DRX con un difractómetro Rigaku D-Max III-C con radiación de Cu K $\alpha$  y monocromador de grafito en el haz difractado, operando a 35 Kv y 15 mA. Se trabajó de 3° a 60° ( $2\theta$ ) con escaneo por pasos, utilizando un paso de 0,04° y un segundo de tiempo de lectura por paso.

La morfología y composición semicuantitativa de los productos de reacción fue estudiada con MEB-EDS en imágenes de electrones secundarios (ES), utilizando un microscopio Carl Zeiss Sigma-FE (field emission) de alta resolución trabajando sobre muestras metalizadas con carbono a 15 kV.

Además se prepararon secciones delgadas pulidas a espejo ( $\approx 20\text{-}30\ \mu\text{m}$  de espesor) para su estudio textural en imágenes de electrones retrodispersados (ER) y composicional cuantitativo por medio de microsonda de electrones. Tanto la preparación como las condiciones de análisis se realizaron siguiendo las recomendaciones de Katayama [7]. Las secciones delgadas se metalizaron con carbono y se estudiaron en un microscopio JEOL JXA 8230 con tres detectores dispersores de longitud de onda (WDS) y un espectrómetro EDS. Se trabajó con haz desenfocado para minimizar la migración de álcalis y se analizaron primero el Na y K por este mismo motivo. Las condiciones de medición fueron 15 kV y 10 nA. Se utilizó un tiempo de conteo de 10 segundos en el pico y 5 segundos en el fondo a ambos lados del pico para cada elemento, a excepción del Na y K (5 y 2,5 segundos respectivamente). Se efectuó corrección por efectos de matriz utilizando el algoritmo  $\phi/(\rho z)$  ("phi-rho-z") considerando la presencia de H $_2$ O en las fases analizadas. Como estándares

se utilizó albita (Na, Si, and Al), ortoclasa (K), anortita (Ca), MgO (Mg), celestina (S), hematita (Fe), y sodalita (Cl). De forma complementaria se adquirieron mapas composicionales (Si, Ca, Na y K) utilizando un diámetro de haz de 4  $\mu\text{m}$  y un tiempo de permanencia de 40 microsegundos por punto.

Las muestras fueron impregnadas con resina epoxi de baja viscosidad para mejorar la coherencia de los hormigones. El desbaste se realizó con abrasivos (carburo de silicio) # 60, 220, 320, 600 y 1000. Finalmente se pulieron a espejo en pulidora Rotopol-35 (Struers) con pastas diamantadas de 15, 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ . Toda la preparación se realizó utilizando parafina líquida como lubricante para evitar la disolución de fases y lixiviación de álcalis. El método implementado es novedoso y es la primera vez que se aplica en nuestro país para la preparación de secciones delgadas de muestras de hormigón.

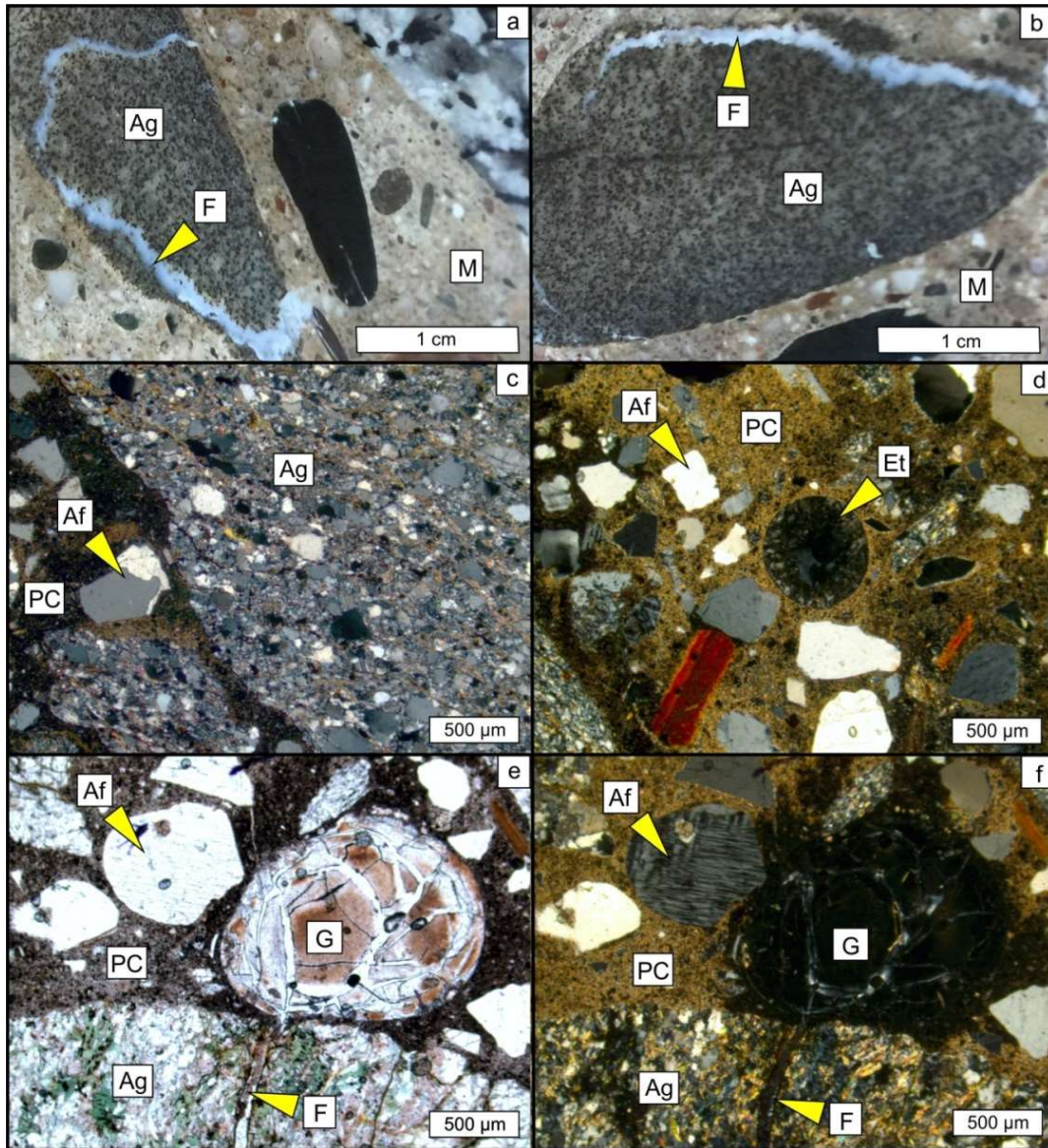
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El agregado grueso está constituido principalmente por rocas metamórficas (filitas y esquistos) (Figuras 2a y 2b), cuarcitas, y areniscas silíceas. En forma muy subordinada se identificaron partículas de feldespatos, cuarzo, rocas volcánicas y vidrio volcánico. Las rocas metamórficas y areniscas silíceas contienen > 5 % de cuarzo microcristalino < 62  $\mu\text{m}$  (Figura 2c), superando ampliamente el límite exigido por la norma IRAM 1531 [14]. El agregado fino es una arena natural de composición similar aunque se incrementa el contenido de partículas monominerales debido a la disminución del tamaño de grano.

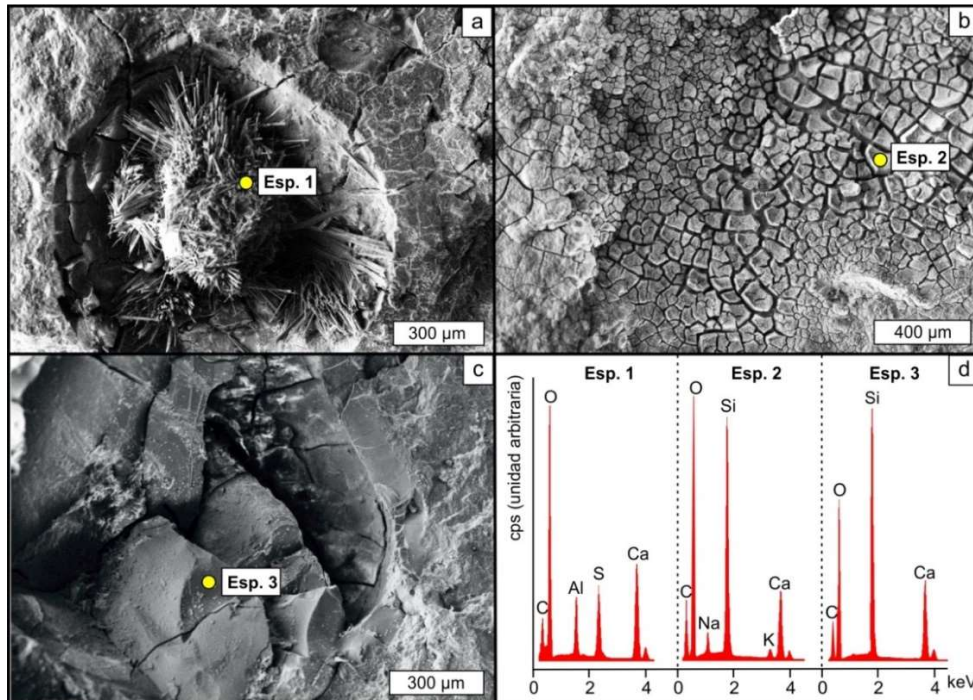
Las partículas de agregado grueso, especialmente las esquistosas (filitas), presentan coronas de reacción y microfisuras internas (Figuras 2a y 2b) rellenas de un material blanco masivo a localmente cristalino. Es frecuente observar en estas partículas, zonas con evidencias de disolución, debilitando sus características físicas, factor que disminuye la resistencia a rotura del hormigón. Por DRX solo fue posible identificar vaterita ( $\text{CaCO}_3$ ), probablemente por la mejor cristalinidad y mayor proporción del carbonato en comparación con el resto de los productos de reacción.

La pasta de cemento se encuentra fuertemente carbonatada y su textura parcialmente obliterada, en especial en los sectores más fisurados (Figuras 2d y 2f). Las cavidades de aire accidental están rellenas parcialmente con ettringita (Figuras 2d, 3a y 3d) y silicatos amorfos craquelados (Figuras 2e, 2f y 3b-d). Estos últimos están íntimamente relacionados con los agregados gruesos. Se observa que las microfisuras rellenas inician en los agregados gruesos y evolucionan sobre la pasta de cemento, rellenas las cavidades de aire accidental (Figuras 2e y 2f). Por MEB-EDS (Figuras 3b-d) se observa que los silicatos que se depositan en la superficie de los agregados poseen como cationes predominantes Ca, Na y K, mientras que los que rellenan las cavidades tienen predominantemente Ca.

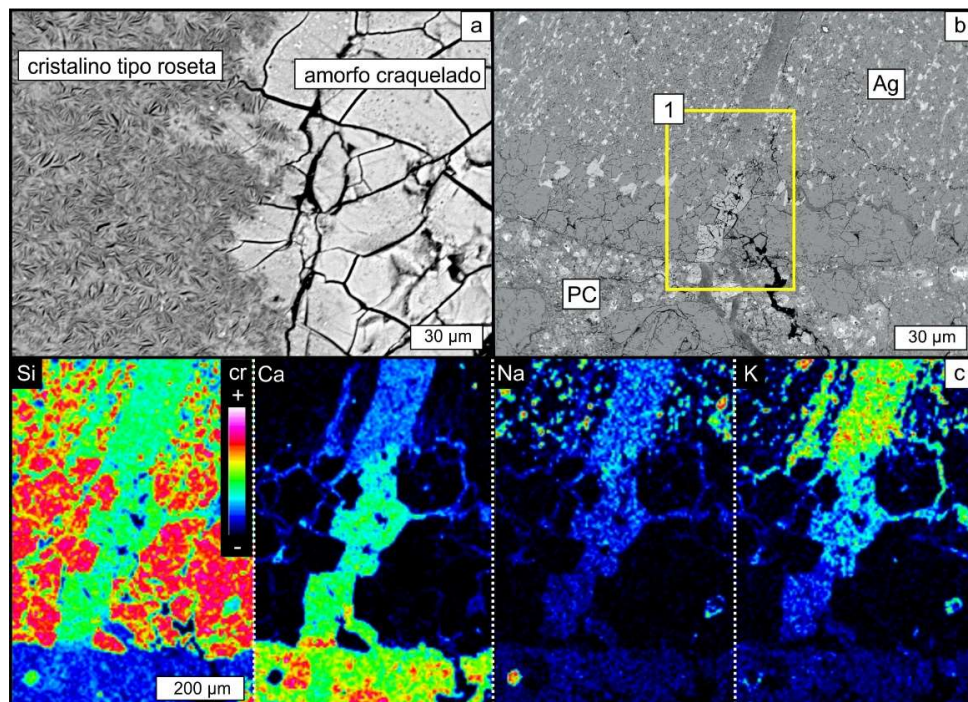
Mediante microsonda de electrones, se observa que en el interior de los agregados, los productos que rellenan las microfisuras son cristalinos (Figuras 4 y 5), con el típico hábito en forma de roseta característico de los productos asociados a la RAS (Figura 4a). Corresponden a silicatos alcalinos hidratados con 12,55 % de  $\text{CaO}$ , 7,72 % de  $\text{K}_2\text{O}$  y 3,48 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  (% en peso, valores promedio de 8 análisis). A medida que la microfisura se acerca a la interfase agregado-pasta de cemento, los productos se vuelven masivos, craquelados y amorfos (Figuras 4 y 5), enriqueciéndose en calcio a expensas del Na y K (24,13 % de  $\text{CaO}$ , 3,45 % de  $\text{K}_2\text{O}$  y 2,58 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , valores promedio de 10 análisis). Finalmente, los productos que rellenan las microfisuras en la pasta de cemento y las cavidades de aire accidental, tienen un elevado contenido de Ca (31,46 % de  $\text{CaO}$ , 0,45 % de  $\text{K}_2\text{O}$  y 0,50 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , valores promedio de 5 análisis), asemejándose a los SCH del cemento. Los mapas (Figura 4c) y perfiles composicionales (Figura 5a) muestran el mismo patrón descrito en consonancia con datos de la bibliografía [p.ej. 10,12].



**Figura 2:** Fotomicrografías (a-b: estereomicroscopía, c-f: microscopía de polarización). a y b) Agregados gruesos metamórficos de grano fino con microfisuras rellenas de materiales de reacción de color blanco. c) Detalle de un agregado metamórfico reactivo con abundante cuarzo microcristalino (NX). d) Pasta fuertemente carbonatada y cavidad rellena de ettringita (NX). e) Microfisura con material de neoformación en agregado reactivo, que evoluciona hacia la pasta y rellena una cavidad de aire (N//). f) Misma imagen a NX. NX: nicoles cruzados, N//: nicoles paralelos. M: mortero. F: microfisura. Af: agregado fino. PC: pasta carbonatada. Et: ettringita. G: gel. Ag: agregado grueso.



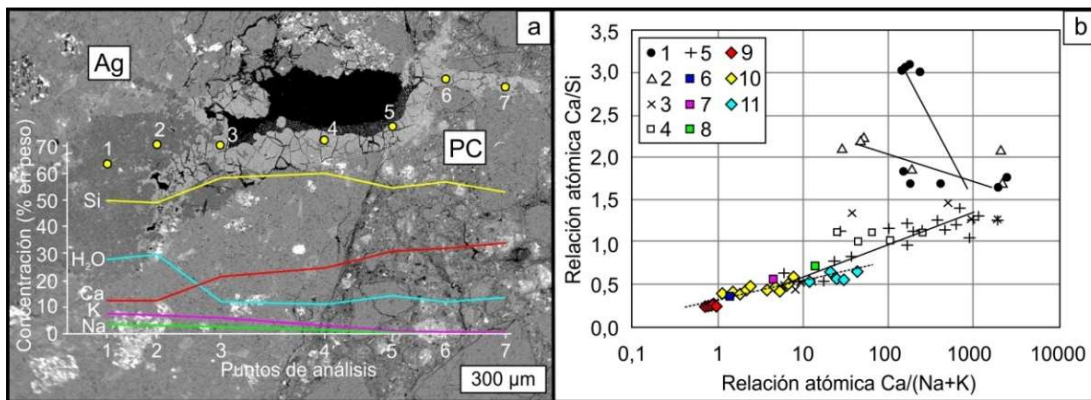
**Figura 3:** MEB-EDS. a) Cavidad de aire accidental rellena parcialmente por ettringita (Esp. 1). b) Material amorfo depositado en la superficie de un agregado reactivo (Esp. 2). c) Material amorfo relleno completamente una cavidad de aire accidental (Esp. 3). d) Espectros (Esp.) de EDS determinados en los puntos 1, 2 y 3.



**Figura 4:** Microsonda. a) Contacto entre los productos cristalinos en forma de roseta y los amorfos craquelados en el interior de una agregado reactivo (ER). b) Agregado reactivo donde se observa una microfisura rellena de materiales de reacción que evoluciona hacia la pasta de cemento (ER). c) Mapas composicionales de Si, Ca, Na y K determinados en el sector 1 de la Figura 4b. cr: concentración elemental relativa.

En la Figura 5a además se muestran los valores de H<sub>2</sub>O estimados, calculados como el porcentaje en peso restante para alcanzar el 100 % en los análisis (sin contemplar otros volátiles). Se puede ver que los productos cristalinos poseen un mayor contenido de agua en relación a los productos amorfos. Esto coincide con las características estructurales similares con las arcillas y zeolitas propuestas para los productos de reacción [11], donde los espacios interlaminares y las cavidades internas alojarían no solo cationes sino también moléculas de agua. En la Figura 5b se proyectan las relaciones atómicas Ca/Si vs. Ca/(Na+K) de los productos de reacción identificados en diferentes sectores del hormigón afectado por la RAS (materiales cristalinos en microfisuras dentro de los agregados reactivos, materiales amorfos en microfisuras en contacto con los materiales cristalinos y cercanos a la interfase agregado-pasta cementícea, y materiales amorfos dentro de microfisuras en la pasta de cemento). Los valores se comparan con análisis obtenidos por Peterson et al. [15] en hormigones de aproximadamente 100 años en servicio confeccionados con rocas metamórficas ricas en cuarzo fuertemente tensionado y microcristalino. Se observa una buena coincidencia en la tendencia evolutiva de los productos de reacción analizados en ambos trabajos. Finalmente, teniendo en cuenta las tendencias evolutivas propuestas por Katayama [12], se podría asociar los productos analizados en este trabajo con una tendencia Tipo I (se utilizó el diagrama que mostró mejor coincidencia) (Figura 5b). Se observa un leve cambio de pendiente en los datos de este trabajo, que podría atribuirse a carbonatación parcial de los productos de reacción [12], lo que explicaría la presencia de vaterita en conjunto con los productos analizados.

A pesar del leve cambio de pendiente, en general la tendencia es similar y se observa coincidencia con los valores obtenidos por Katayama [12], es decir, una evolución textural y composicional constante de los productos, desde cristalinos en el interior de los agregados con relación promedio Ca/Si = 0,26 y Ca/(Na+K) = 0,82; a amorfos en la pasta de cemento con relación promedio Ca/Si = 0,62 y Ca/(Na+K) = 26,25. En la Figura 5b también se puede observar que la línea de tendencia de los productos de reacción evolucionaría hasta un punto de convergencia con la composición de los SCH del cemento (no analizados en este trabajo). Sin embargo, los productos poseen baja relación Ca/(Na+K), lo que podría indicar potencialidad de seguir expandiendo [12].



**Figura 5:** a) Interfase agregado-pasta de cemento (ER). Se observa una microfisura con materiales cristalinos (punto 1 y 2) en el agregado que progresa hacia la interfase agregado-pasta de cemento (puntos 3, 4 y 5) y finalmente hacia la pasta (6 y 7). Se muestran perfiles composicionales de los puntos analizados. El H<sub>2</sub>O se calculó como diferencia para alcanzar el 100%. b) Diagrama Ca/Si vs. Ca/(Na+K). Análisis 1 a 5 de Katayama [12], 6 a 8 de Peterson et al. [15] y 9 a 11, este trabajo. 1: SCH (alita), 2: SCH (belita), 3: material en cavidad, 4: material en pasta, 5: material en agregado, 6: material cristalino, 7: material amorfo adyacente al cristalino, 8: material amorfo alejado, 9: material cristalino en agregado, 10: material amorfo cercano a la interfase agregado-pasta de cemento, 11: material amorfo en pasta de cemento.

## CONCLUSIONES

La observación de los testigos permite confirmar el desarrollo de la RAS y otras patologías asociadas como la presencia de ettringita secundaria y la carbonatación de la pasta de cemento. En general la RAS está restringida al agregado grueso, especialmente a las filitas. Las microfisuras presentan rellenos de materiales de reacción cristalinos en forma de roseta en el interior de los agregados ricos en Ca, Na y K. A medida que la microfisura avanza hacia la interfase agregado-pasta de cemento el material se vuelve amorfo y se enriquece en Ca a expensas del Na y K. Cuando la microfisura progresa hacia la pasta, el material amorfo es rico en Ca con muy baja proporción de Na y K, asemejándose a los SCH del cemento. La liberación de álcalis implicaría un reciclado de estos elementos, sirviendo de fuente para que continúe la RAS, de existir fases silíceas reactivas remanentes y condiciones de humedad en la estructura. Los bajos valores de la relación Ca/Na+K son coincidentes con la tendencia evolutiva Tipo I propuesta por Katayama [12] e indicarían potencialidad de los productos para continuar expandiendo.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CICTERRA, a la CIC-Bs. As. y a la UNS, por el apoyo brindado. Este trabajo fue financiado parcialmente por la SECyT de la UNS (PGI 24/H149).

## REFERENCIAS

- [1] Fava ASC, Manuele RJ, Colina JF, Cortelezzi CR, "Estudios y experiencias realizadas en el LEMIT sobre la reacción que se produce entre el cemento y los agregados en el hormigón de cemento pórtland", Revista Técnica LEMIT, Serie II, N° 85, (1961), 40 p.
- [2] Madsen L, Rocco C, Falcone D, Locati F, Marfil S, "Alkali-silica reactivity of basaltic aggregates of Mesopotamia Argentina: case studies", Bull Eng Geol Env, Vol 78, (2019), 1-15.
- [3] Poklepovic F, Locati F, Silva R, Marfil S, Maiza P, "Estudio del pavimento de hormigón de la autopista Córdoba-Carlos Paz, Provincia de Córdoba, Argentina: Patologías vinculadas a su deterioro", VI CINPAR, (2010), 15 p.
- [4] Batic OR, Falcone DD, "Prevención de patología en estructuras de hormigón con agregados de reacción lenta", V CINPAR, (2009), 13 p.
- [5] Milanese C, Giaccio G, Falcone D, Giovambattista A, Zerbino R, "Alkali Silica Reaction in concrete: the Argentinian experience", 20th Int. Conf. Buil. Mat., Vol. 1, (2018), 13 p.
- [6] Berezovsky J, Lescano L, Locati F, Maiza P, Marfil S, "Behaviour of reactive sands in concrete. A case of study", Int. Conf. on Sustainable Structural Concrete, (2015), 349-358.
- [7] Katayama T, "The so-called alkali carbonate reaction (ACR)-Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR", Cem Concr Res, Vol. 40, (2010), 643-675.
- [8] Ichikawa T, "Alkali-silica reaction, pessimum effect and pozzolanic effect", Cem Concr Res, Vol. 39, N° 8, (2009), 716-726.
- [9] Shi Z, Geng G, Leemann A, Lothenbach B, "Synthesis, characterization, and water uptake property of alkali-silica reaction products", Cem Concr Res, Vol. 121, (2019), 58-71.
- [10] Geng G, Shi Z, Leemann A, Borca C, Huthwelker T, Glazyrin K, Pekov IV, Churakov S, Lothenbach B, Dähn R, Wieland E, "Atomistic structure of alkali-silica reaction products refined from X-ray diffraction and micro X-ray absorption data", Cem Concr Res, Vol. 129, (2020), 105958. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105958.
- [11] Dähn R, Arakcheeva A, Schaub Ph, Pattison P, Chapuis G, Grolimund D, Wieland E, Leemann A, "Application of micro X-ray diffraction to investigate the reaction products formed by the alkali-silica reaction in concrete structures", Cem Concr Res, Vol. 79, (2016), 49-56.
- [12] Katayama T, "ASR gel in concrete subject to freeze thaw cycles Comparison between laboratory and field concretes from Newfoundland, Canada", 13th ICAAR, (2008), 174-183.
- [13] Leiva LE, Anaya HD, Palazzi SB, Amín DL, Castría N, "Estudio Potencial de la reacción álcali-silíce con agregados locales", 14 RT AATH, Tomo II, (2001), 219-227.
- [14] IRAM 1531, "Agregado grueso para hormigón de cemento", IRAM, (2016), 33 p.
- [15] Peterson K, Gress D, Van Dam T, Sutter L, "Crystallized alkali-silica gel in concrete from the late 1890s", Cem Concr Res, Vol. 36, N° 8, (2006), 1523-1532.