

COMPARACION DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION ALCALI-AGREGADO EN
HORMIGONES DE OBRA Y BARRAS DE MORTERO CON LOS
OBTENIDOS EN ENSAYOS DE SINTESIS

Maiza P. J.^{1,2} y S. A. Marfil^{1,2}

RESUMEN

Las propiedades ópticas de los productos de la reacción álcali-agregado, observados en cortes delgados de hormigones de obra deteriorados, permitieron identificarlos como ceolitas y compararlos con los productos sintetizados a partir de distintos materiales naturales.

Se estudió la reacción de las ceolitas Na-P con soluciones de KOH 1 N y las chabacitas con soluciones de NaOH 1 N a 40 °C, con el propósito de determinar el intercambio catiónico y extrapolar este fenómeno a posibles reacciones que se desarrollarían en el hormigón. Se utilizaron ceolitas Na-P y chabacitas de potasio obtenidas en ensayos de síntesis a partir tanto de vidrio volcánico como de tridimita. Durante el tiempo de reacción (45 días), las ceolitas obtenidas a partir de tridimita no evidenciaron ningún cambio mientras que las obtenidas a partir de vidrio volcánico intercambiaron sodio por potasio pero no potasio por sodio.

Los ensayos realizados a partir de montmorillonita con soluciones de NaOH 1 N a 40 °C permitieron obtener ceolitas Na-P.

Utilizando caolinita como material inicial a 40 °C se sintetizó mordenita, faujasita y ceolita 2K-H, con soluciones de NaOH 1 N, con soluciones combinadas de NaOH y KOH no se obtuvo mordenita y con soluciones de KOH se formó una ceolita de potasio.

Introducción

Con el propósito de identificar los productos de la reacción álcali-agregado y entender el mecanismo por el cual se produce dicha reacción, se trabajó en laboratorio con ensayos de síntesis utilizando materiales deletéreos y soluciones alcalinas de NaOH y KOH. Los productos sintetizados fueron utilizados para compararlos con los obtenidos en pasta de cemento y en hormigones de cemento portland.

Se estudiaron hormigones de obras dañados y barras de mortero que resultaron reactivas, según el ensayo ASTM C-227, confeccionándose cortes delgados para ser analizados en el microscopio petrográfico y el electrónico de barrido.

Los ensayos de síntesis realizados a partir de los principales materiales deletéreos (vidrio volcánico y tridimita), (Marfil et al.

-
1. Dpto. de Geología. Universidad Nacional del Sur
San Juan 670. (8000) Bahía Blanca.
 2. Investigador CONICET
- J. Decarla CIC

1988), permitieron identificar como productos de reacción a ceolitas Na-P, y chabacita cuando se trabajó con soluciones de NaOH y KOH respectivamente, para ambos materiales iniciales a 40 °C. La comparación de los productos sintéticos y naturales de ambas líneas de investigación, permitió concluir que los materiales obtenidos son semejantes.

Ensayos de Síntesis

1. Con el propósito de evaluar la capacidad de intercambio catiónico de las ceolitas sintetizadas y extrapolar este fenómeno a posibles reacciones expansivas que se desarrollarían en el hormigón, se ensayaron las ceolitas sódicas (Na-P), obtenidas por síntesis tanto a partir de vidrio volcánico como de tridimita con soluciones de NaOH 1 N a 40 °C. De igual manera se trabajó con las ceolitas potásicas (chabacita de potasio), obtenidas a partir de vidrio volcánico y tridimita con soluciones de KOH 1 N las que se colocaron con soluciones de NaOH 1 N en las mismas condiciones que las ceolitas sódicas.

1.1 Ceolitas Na-P

1.1.1 Obtenida a partir de vidrio volcánico: A los 15 días de reacción con KOH, intercambió el sodio por el potasio formando una ceolita K-P (JCPDS 16-605). La fórmula química de la nueva especie es: $K_{0.7}Al_{1.3}Si_{10.3}O_{32} \times 8H_2O$. La ficha mencionada corresponde a un material sintético derivado por intercambio de potasio de una ceolita Na-P. Es tetragonal con $a_0 = 9.93 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9.67 \text{ \AA}$.

En la tabla N° I se muestran las reflexiones correspondientes al difractograma de la ceolita inicial (Na-P), obtenida por reacción del vidrio volcánico con NaOH coincidente con la ficha JCPDS 34-524 y la ceolita K-P, obtenida por intercambio catiónico a partir de la misma. En la figura A se muestra el difractograma correspondiente a esta última.

TABLA N° I

Ceolita Na-P					Ceolita K-P				
JCPDS 34-524			Material obt.		JCPDS 16-605			Material obt.	
d Å	hkl	I/I ₀	d Å	I/I ₀	d Å	hkl	I/I ₀	d Å	I/I ₀
7.13	110	85	7.13	60	6.94	101	70	6.948	51
5.78	111	5	5.79	8	4.97	200	25	4.979	55
5.05	101	50	5.04	42	4.04	211	30	4.046	39
4.11	111	95	4.11	60	3.47	202	4	3.477	25
4.05	112	20	4.04	9	3.13	301	100	3.133	100
3.53	202	4	3.54	6	3.07	103	45	3.072	51
3.33	212	18	3.35	10	2.842	222	16	2.848	31
3.19	310	100	3.19	100	2.649	321	14	2.640	40
3.04	311	10	3.05	8	2.337	411	12	2.337	26

1.1.2 Obtenida a partir de tridimita: Sin reacción en el tiempo de la experiencia. (45 días).

1.2 Ceolita K-H

No se observaron cambios durante el tiempo de la experiencia (45 días), con ninguno de los dos materiales iniciales.

En el mismo tiempo de reacción las ceolitas obtenidas a partir de tridimita no mostraron reacción mientras que las obtenidas a partir de vidrio volcánico intercambiaron Na por K pero no K por Na.

La ceolita Na-P es tetragonal, con $a_0 = 10.11 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9.82 \text{ \AA}$. La ceolita K-P también es tetragonal pero con $a_0 = 9.93 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9.67 \text{ \AA}$. Para pasar de ceolita K-H a Na-P la estructura debe expandirse 50.21 \AA^2 (5.26 % en volumen).

2. Síntesis a partir de vidrio volcánico y tridimita con soluciones de NaOH, KOH y Cl_2Ca .

Comparando los resultados obtenidos trabajando con soluciones de Na y Ca por un lado y K y Ca por otro, con los obtenidos con Na y K individualmente (Marfil et al. 1988) puede notarse que se forma el mismo material (ceolitas Na-P para soluciones sódicas y ceolita K-H para potásicas). Aunque requieren un tiempo de reacción mucho mayor.

3. Ensayos a partir de montmorillonita con soluciones de KOH y NaOH

El material inicial utilizado en los ensayos de síntesis fue identificado previamente por DRX, correspondiendo a una montmorillonita coincidente con la ficha JCPDS 13-259, cuya fórmula propuesta es $(\text{Al}_{1.4}\text{Mg}_{0.3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Se trabajó con soluciones en exceso y a temperatura de 40°C . Se analizó periódicamente el material resultante por difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

3.1 Montmorillonita con soluciones de NaOH 1 N:

Hasta los 20 días sin reacción.

A los 40 días aparecen reflexiones correspondientes a una ceolita Na-P, (JCPDS 34-524) muy pobremente cristalizada junto con la montmorillonita.

A los 120 días se define claramente la estructura de ceolita y disminuye considerablemente la intensidad en las reflexiones de montmorillonita.

La montmorillonita utilizada como material inicial es monoclinica con $a_0 = 5.17 \text{ \AA}$, $b_0 = 8.94 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9.95 \text{ \AA}$. El volumen de la celda unidad de 459.89 \AA^3 .

El material obtenido como producto de la reacción con NaOH es una ceolita Na-P ($\text{Na}_{0.7}\text{Al}_{1.7}\text{Si}_{3.0}\text{O}_{10} \times 12\text{H}_2\text{O}$), es tetragonal, con $a_0 =$

10.11 Å y $c_0 = 9.82$ Å. El volumen de la celda unidad es 1003.72 Å³.

En la tabla N° II se comparan los valores de la ceolita obtenida con la ficha JCPDS 34-524, correspondiente a una ceolita Na-P. El difractograma correspondiente se muestra en la figura B.

3.2 Montmorillonita + KOH 1 N: No hubo reacción en el tiempo de la experiencia. (4 meses).

3.3 Montmorillonita + KOH + NaOH:

Al igual que en el caso anterior no hubo reacción en el tiempo de la experiencia.

TABLA N° II

Material obtenido		Ceolita Na-P JCPDS 34-524		
d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀	hkl
12.39 M	89	-	-	-
7.14	60	7.13	85	110
6.95	51	7.05	85	101
5.05	33	5.05	50	200
4.97	55	4.91	25	002
4.49 M	87	-	-	-
4.12	52	4.11	95	211
4.05	39	4.05	20	112
3.34	68	3.33	18	212
3.248M	66	-	-	-
3.196	100	3.19	100	310
3.121	71	3.12	65	103
3.072	51	3.04	10	311
2.691	51	2.694	45	321
2.679	54	2.679	30	312

M: Montmorillonita

4. Ensayos a partir de caolinita con soluciones de NaOH y KOH

El material inicial fue identificado por DRX como caolinita, comparable con la ficha ASTM 14-164. Es triclinico, con $a_0 = 5.155$ Å, $b_0 = 8.959$ Å, $c_0 = 7.407$ Å y $\beta = 104,87$, la fórmula química es: $Al_2(OH)_4Si_2O_6$. Se trabajó al igual que en las experiencias anteriores a 40 °C, utilizando un gramo de caolinita y soluciones en exceso.

4.1 Caolinita con soluciones de NaOH

A los 20 días se formó mordenita, (ASTM 31-1269) cuya fórmula química es: $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot xH_2O$, faujasita, comparable con la ficha ASTM 12-246, $Na_{22}Al_{21}Si_{14}O_{127} \cdot x6,7H_2O$, es cúbica, con $a_0 = 24.96$ Å y ceolita ZK-5 ASTM 10-1190, con $a_0 = 10.72$ Å, (variable), quedando todavía caolinita sin reaccionar.

A los 7 meses desaparece la caolinita y se observan las ceolitas perfectamente cristalizadas. (Figura C. Tabla N° III).

4.1 Caolinita con soluciones de KOH

Hasta los 6 meses no se manifestó reacción. Sólo disminuyó la intensidad de las reflexiones de caolinita. A los 7 meses se formó una ceolita comparable con la ficha ASTM 38-258, cuya fórmula química es: $K_{11}(Si_{12}Al_{11}O_{72}) \times 25H_2O$. Es hexagonal. (Los datos correspondientes a esta ceolita pueden observarse en la Tabla N° IV y el difractograma en la figura D1).

4.2 Caolinita con soluciones de KOH + NaOH

Se formó faujasita y ceolita ZK-5, pero no mordenita, quedando todavía caolinita. Los datos a la edad de 7 meses pueden observarse en la Tabla N° III y figura D2.

5. Dickita con soluciones de NaOH

A los 10 días se formó faujasita pero no mordenita. Queda dickita sin reaccionar. En la tabla N° III y figura E se muestran los resultados a los 45 días.

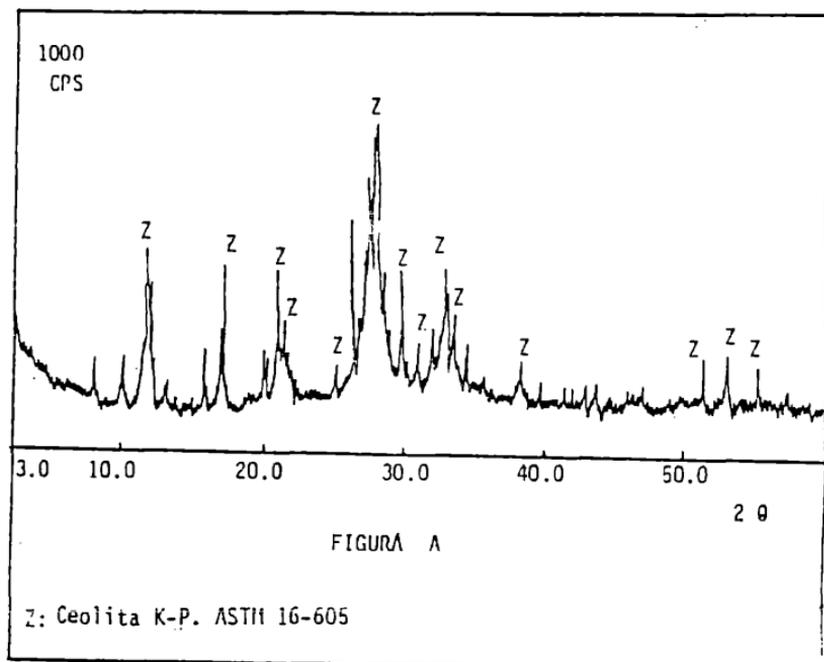


TABLA N° 111

Productos sintetizados						ASTM								
Caolinita + NaOH (7 meses)		Caolinita + NaOH + KOH (7 meses)		Dickita + NaOH (45 días)		Faujasita 12-246			Mordenita 31-1269		Ceolita ZK-5 18-1190			
d A	I/I ₀	d A	I/I ₀	d A	I/I ₀	d A	I/I ₀	hkl	d A	I/I ₀	d A	I/I ₀	hkl	
14.38	67	14.52	100	14.57	42	14.5	100	111	-	-	-	-	-	
9.43	68	9.49	38	-	-	-	-	-	-	-	9.41	100	200	
8.83	28	8.88	33	8.89	13	8.84	60	220	-	-	-	-	-	
7.62	37	7.56	30	7.58	11	7.56	60	311	7.64	44	-	-	-	
6.42	69	6.99	16	07.19	100	-	-	-	6.43	100	-	-	-	
5.74	27	5.75	30	5.76	15	5.74	80	331	-	-	5.93	40	310	
5.457	20	5.48	12	-	-	-	-	-	-	-	5.41	50	222	
4.741	76	4.82	19	-	-	4.81	40	511	4.75	70	-	-	-	
4.421	23	4.432	20	04.443	22	4.42	60	440	-	-	4.41	50	330	
4.215	33	4.231	35	04.375	20	4.20	1	531	4.220	11	4.19	35	420	
4.092	28	-	-	04.132	26	-	-	-	4.078	3	-	-	-	
3.902	56	3.962	24	03.966	12	3.954	10	620	3.916	50	3.98	20	332	
3.815	54	3.821	60	3.826	28	3.813	60	533	3.829	10	3.81	18	422	
3.708	79	3.702	12	03.789	15	3.769	20	622	3.722	80	-	-	-	
3.511	28	3.512	19	03.586	99	3.515	1	551	3.518	2	-	-	-	
3.341	62	3.347	79	03.351	41	3.36	*	642	3.345	14	-	-	-	
3.282	100	-	-	03.268	6	3.25	†	731	3.293	94	-	-	-	
3.154	35	3.142	41	3.171	7	-	-	-	-	-	-	-	-	
3.062	34	3.063	43	3.065	7	3.048	40	733	3.098	5	3.02	30	611	
2.953	58	2.952	55	2.954	19	2.941	40	650	2.972	20	2.94	20	620	
2.888	56	2.892	83	2.896	27	2.881	80	555	-	-	2.88	2	541	
2.796	51	2.801	65	2.803	17	2.790	40	480	2.792	20	2.81	25	622	
2.688	80	2.670	51	2.714	6	2.745	10	753	2.699	70	2.75	10	631	
2.661	58	-	-	2.673	14	2.662	40	664	2.673	30	-	-	-	
2.622	62	2.625	27	2.629	7	2.617	20	931	2.633	40	2.64	12	543	
2.553	31	2.555	22	02.562	16	2.545	20	804	-	-	2.54	10	721	
2.458	27	-	-	2.458	5	-	-	-	2.491	2	2.45	4	730	
2.408	25	2.409	29	02.412	10	2.403	40	-	2.438	4	-	-	-	
2.291	20	2.299	16	02.389	15	2.30	†	-	-	-	2.30	2	811	
2.223	23	2.212	23	02.215	10	2.206	40	880	-	-	2.20	4	822	
2.181	20	2.188	19	2.190	8	2.181	40	855	-	-	2.17	2	831	
2.142	37	2.122	13	2.128	6	-	-	-	2.149	34	2.14	2	662	
2.047	20	-	-	-	-	-	-	-	2.057	5	2.04	2	842	

Referencias

- * = Intensidad oscurecida por cuarzo
- D = cuarzo
- D = dickita

TABLA N° IV

Caolinita + KOH		$K_{11}(Si_{12}Al_{11}O_{72}) \times 25H_2O$ ASTM 38-258		
d A	I/I ₀	d A	I/I ₀	hkl
9.59	27	9.41	7	101
6.89	52	6.89	3	110
5.27	37	-	-	-
4.32	44	4.33	27	211
3.97	58	3.979	3	300
3.583	22	3.602	20	104
3.445	19	3.449	8	220
3.353Q	21	-	-	-
3.166	40	3.188	14	204
2.922	100	2.930	100	401
2.595	51	2.607	22	410
2.328	26	2.316	6	413
2.288	57	2.299	13	330
2.192	37	2.168	8	422
2.099	28	2.092	18	333

Referencias

Q = cuarzo

Estudio de hormigones de obra y barras de mortero

El fenómeno de la reacción álcali-agregado se estudió en barras de mortero reactivas según el ensayo ASTM C-227 y hormigones de obra dañados.

Estos materiales presentaban exudaciones blanquecinas y diferente grado de fracturamiento. Los productos de reacción se extrajeron bajo lupa binocular para ser analizados por SEM y comparados con los materiales sintetizados.

En la fotomicrografía N° 1 se muestran cristales fibrosos (f) observados con el SEM en cavidades y fracturas.

Los estudios realizados con el microscopio petrográfico sobre secciones delgadas de hormigones y barras de mortero, permitieron concluir, que los productos de reacción son ceolitas. (Marfil et al. 1990).

Son minerales incoloros, de baja birrefringencia, elongación positiva y muy bajo índice de refracción (entre 1.474 y 1.480), medidos por el método de inmersión con luz de sodio. La extinción es recta o de un ángulo $\tau = c$ muy pequeño. En la Tabla N° V se expresan las propiedades ópticas y dimensiones de la celda unidad, de las diferentes ceolitas, las que presentan semejanzas con las que se desarrollan en el hormigón.

TABLA N° V

Nombre	ao	bo	co	hábito	n α	n β	n γ	Birrefr.
Erionita*	13.21	--	15.04	fibroso -radial	1.470	-	1.474	0.004
Gmelinita*	13.72	--	9.95	-	1.474	-	1.476	0.002
Mordenita	18.13	20.49	7.52	acicular -fibroso	1.477	1.480	1.482	0.005
Clinopti- lolita	15.85	17.84	7.46	-	1.476 1.488	-	1.479 1.489	< δ = 0.004
Ceolitas sintetizadas								
Ceol. Na-P	10.11	--	9.82	fibroso	-	-	-	-
Ceol. K-P	9.93	--	9.67	fibroso	-	-	-	-
Faujasita	24.96	--	--	-	-	-	-	-
Mordenita	18.16	20.45	7.54	-	-	-	-	-
Ceolita K	13.80	--	15.12	-	-	-	-	-
Ceolita hormigón	--	--	--	fibroso	1.474	-	1.480	0.006**

* Grupo de la chabacita

** La birrefringencia medida fue 0.006, oscilando entre 0.002 y 0.008, en muestras de distintos hormigones utilizados en este trabajo.

En las siguientes fotomicrografías de hormigones de obra deteriorados por la reacción álcali-agregado, pueden observarse las ceolitas rellenando cavidades, en fisuras o como alteración de minerales pre-existentes.

En la fotomicrografía N° 2 (x 312,5), se muestra una cavidad con material de hábito fibroso, con cristales aciculares, sin orientación preferencial, a veces dispuestos en forma de abanico (c). Son de baja birrefringencia, (aproximadamente 0.006) y un índice de refracción bastante menor que el del bálsamo. Tiene extinción recta. El material oscuro corresponde al mortero totalmente deteriorado. A veces, a este mineral se le asocia un material amorfo, comúnmente denominado gel.

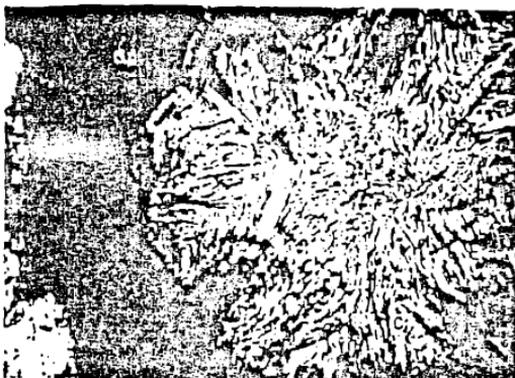
En la fotomicrografía N° 3 (x 125), puede observarse la cristalización de ceolitas (c) en fracturas, en el interior de cavidades y en el borde de un clasto de cuarzo (q). En la fotomicrografía N° 4 (x125), se muestran zonas donde los clastos de cuarzo (q), con extinción ondulante están rodeados prácticamente en su totalidad por venillas de ceolitas. La pasta se presenta casi isotropa por la gran abundancia de material amorfo que ha reemplazado al mortero. Obsérvase que prácticamente no se ven clastos del agregado ni del cemento. Los cristales de ceolitas (c) se disponen transversalmente a la dirección de las grietas.

En la fotomicrografía N° 5 (x 312,5), se observa el detalle de un

clasto de cuarzo (q) con extinción ondulante ceolítico en el borde (c).



FOTOMICROGRAFIA N° 1



FOTOMICROGRAFIA N° 2



FOTOMICROGRAFIA N° 3



FOTOMICROGRAFIA N° 4



FOTOMICROGRAFIA N° 5

Consideraciones y Conclusiones

Los minerales potencialmente reactivos, que liberan mayor cantidad de sílice al medio, (la que estará disponible para reaccionar con los álcalis y provocar la reacción álcali-agregado) son: las variedades de sílice amorfa o pobremente cristalizada como ópalo y tridimta, el vidrio volcánico y las arcillas del tipo montmorillonita y caolinita. Esa sílice estará disponible para reaccionar con los álcalis en un medio fuertemente alcalino y provocar la reacción conocida como álcali-agregado.

El cuarzo y los feldespatos se comportan como inertes, pero si el primero está deformado y el segundo alterado a minerales arcillosos, se comportarán como potencialmente reactivos.

Los ensayos de síntesis realizados a partir de montmorillonita y soluciones de NaOH 1 N, permitieron obtener a los 40 días de reacción una ceolita Na-P.

Los ensayos realizados a partir de dickita + NaOH y caolinita con soluciones de NaOH y KOH dieron como resultado faujasita y ceolita ZK - 5, con soluciones de NaOH se obtuvo además mordenita.

Las ceolitas Na-P intercambiaron sodio por potasio para formar ceolita K-P. El pasaje de la primer forma a la segunda implica una reducción de 50.21 Å³ en el volumen de la celda unidad, lo que representa un 5.26 %.

Surdman (1986), demostró que la erlonita se puede formar a partir de vidrio traquílico por la adición sólo de agua. Sugirió también que puede formarse primero un gel aluminosilicatado y luego la ceolita crecer a partir de él.

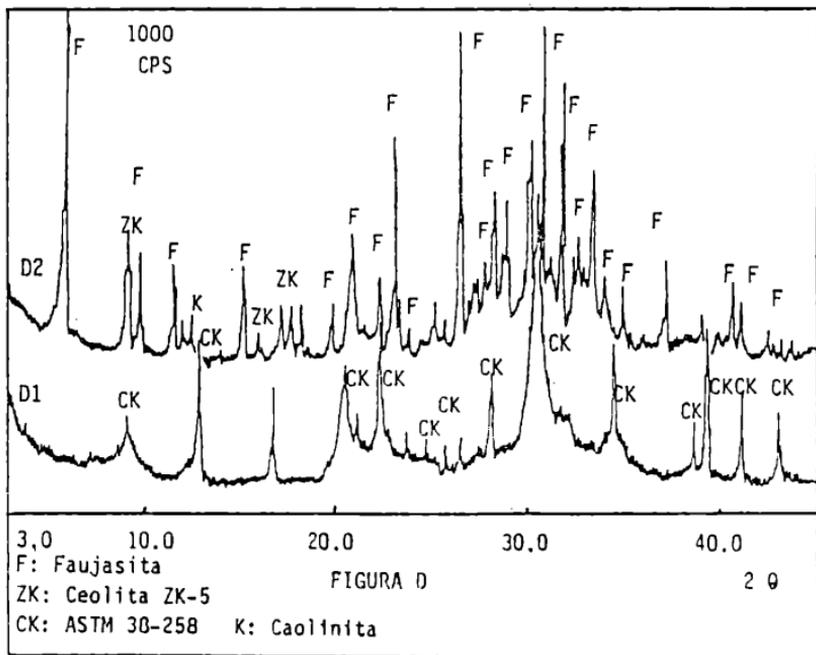
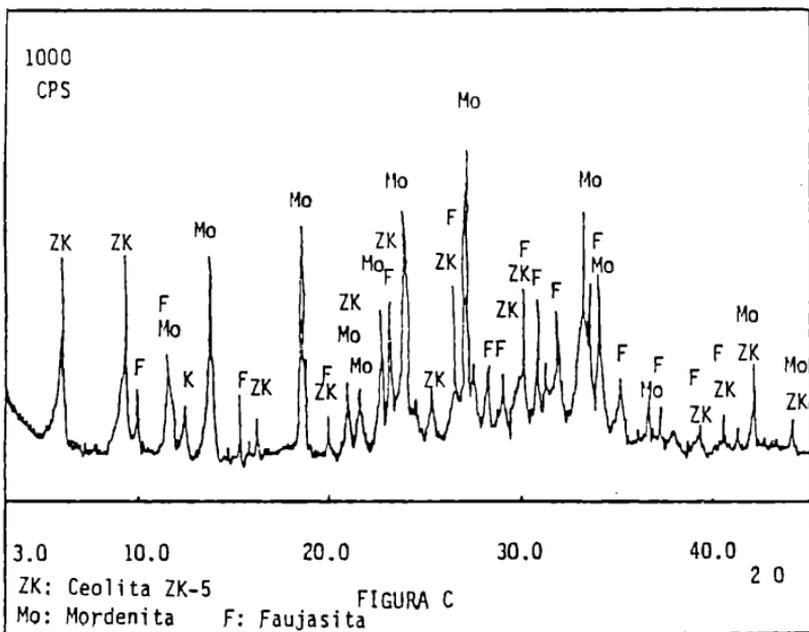
La analcima se forma en depósitos salinos y alcalinos, directamente a partir de vidrio silícico. Las reacciones posibles son: clinoptilolita-analcima, phillipsita-analcima o erlonita-analcima.

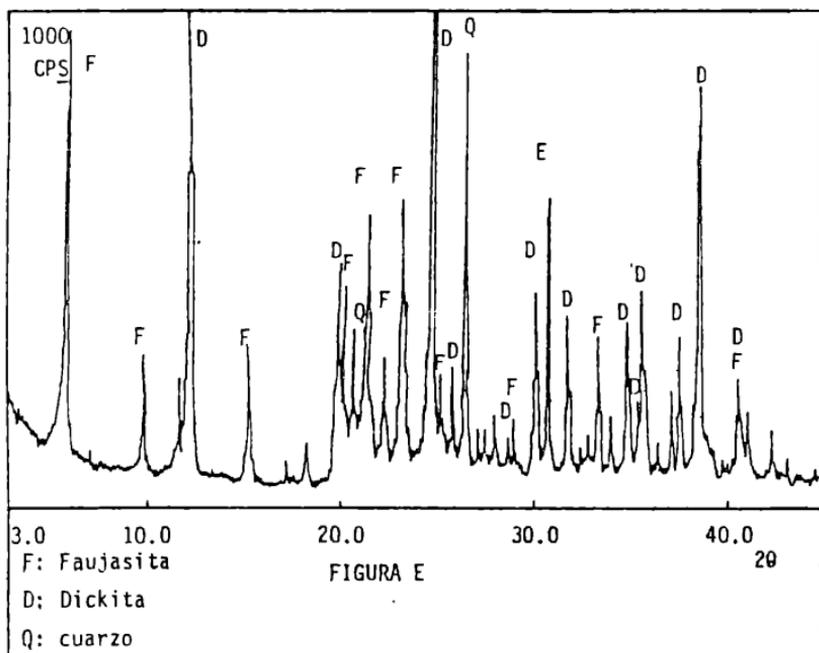
Si se forma una ceolita cálcica y el medio es rico en sodio y potasio, estos cationes se intercambiarán con el calcio provocando un efecto puzolánico, en cambio si la ceolita toma calcio para liberar sodio y/o potasio provocará un efecto nefasto.

Las rocas que se consideran reactivas son las volcánicas con pastas vítreas o aquellas que han sufrido procesos de argilización, ceolitización etc.

De los estudios realizados se concluye que:

1. Los materiales obtenidos en los ensayos de síntesis a 40 °C de temperatura son ceolitas, tanto cuando se trabajó con vidrio volcánico como con tridimita, montmorillonita y caolinita.
2. Los productos de la reacción álcali-agregado se identificaron como ceolitas en base a sus propiedades ópticas. De acuerdo a estas características los minerales estudiados pueden corresponder a alguno de los siguientes miembros del grupo de las ceolitas: erlonita, gmelinita, mordenita o clinoptilolita.
3. Los cristales de ceolita crecen perpendiculares a las fracturas provocando el ensanchamiento y ramificación de las mismas, (fotomicrografía N° 4) y se distribuyen al azar en cavidades (fotomicrografía N° 2).
4. Si el medio es rico en potasio, cristalizará una ceolita de potasio, la cual podrá intercambiar este catión por el sodio incrementando su volumen, dado en parte también por un aumento en el contenido de agua.
5. El análisis petrográfico detallado (utilizando cortes delgados en agregados finos), permite identificar el tipo de componente detéreo con lo cual se puede predecir la velocidad y la magnitud de la reacción. Por otro lado, debe considerarse que el análisis petrográfico es un método contundente para definir la responsabilidad de la reacción álcali-agregado en la degradación del hormigón. Este método permite estudiar el fenómeno de fracturamiento





- A.A.T.H. -

10^a. REUNION TECNICA

"ING. JUAN F. GARCIA BALADO"

OLAVARRIA - Octubre 1991

..ooOoo..

COMPORTAMIENTO DE LOS CEMENTOS PORTLAND CON
ESCORIA DE ALTO HORNO: SU RESPUESTA A LOS
METODOS PARA LA EVALUACION DE LA R.A.S.

Autores: Arq. Sergio A. da Fonseca - CADIEM
Lic. Luis Angel Caia - CADIEM

CADIEM

Centro Argentino de Investigación y Ensayo de Materiales
Nuestra Señora del Carmen 2306 esq. Av. Gral. Paz 123 -
Saenz Peña - Pcia.de Buenos Aires