

Ceolita cristalizada a partir de un gel en un hormigón deteriorado por la reacción álcali-sílice

Marfil, S. A.^{1,2} - Maiza, P. J.^{1,3}

Resumen

Se estudió un hormigón deteriorado por la reacción álcali-sílice. Observado con estereomicroscopio presenta claras evidencias de reacción. Es abundante el microfisuramiento de la pasta. En las cavidades formadas por aire entrampado se observa ettringita y prácticamente en todo el hormigón es muy abundante el desarrollo de un material blanco, masivo, en algunos sectores transparente (en especial en el contacto entre el agregado y la pasta). Estos materiales se separaron para ser analizados por DRX y SEM-EDAX.

Con microscopio electrónico de barrido la muestra presenta un borde transparente que gradúa a blanco y masivo en el centro. Analizada la secuencia con EDAX, permitió identificar en el producto transparente las reflexiones de Si, O, Ca y Al y en la zona blanca y masiva las correspondientes a Si, O, Ca, Na y K.

El gel cálcico cristaliza en una estructura de ceolita con la incorporación de Na y K. Esta transformación provoca un incremento de volumen que trae como consecuencia la expansión del hormigón. La estructura ceolítica fue confirmada por difracción de rayos X y adjudicada a la especie ceolita K-1, mencionada en la ficha ICDD 18-988.

1. INTRODUCCIÓN

Es muy amplia la bibliografía mundial sobre la reacción álcali-sílice (RAS). Se acepta que se produce entre la sílice de los agregados reactivos y los álcalis provenientes principalmente del cemento, bajo determinadas condiciones de humedad y temperatura. Las especies consideradas potencialmente reactivas, son: vidrio volcánico, variedades de sílice pobremente cristalizada (tridimita, cristobalita, ópalo), cuarzo microcristalino y policristalino, desarrollado bajo condiciones de metamorfismo dinámico. La sílice liberada reacciona con los álcalis para formar en primer lugar un gel, que rellena los poros y espacios

vacíos, el que luego cristaliza a minerales del grupo de las ceolitas, lo que provoca un aumento de volumen causando el fisuramiento del hormigón (Marfil, 1990).

En trabajos previos (Maiza et al., 1992; Marfil et al., 1993) se identificó una ceolita del grupo de la clinoptilolita como el principal producto de la RAS. En general es muy difícil su determinación por la escasa proporción en que se encuentra. Generalmente se la observa en secciones delgadas de hormigón endurecido y se determina su composición química por EDAX. Su separación es extremadamente dificultosa debido al pequeño tamaño de los cristales, las impurezas asociadas, la similitud estructural con otros minerales muy abundantes en el agregado (feldespatos) por lo que los métodos analíticos convencionales no permiten determinarlos.

También es frecuente encontrar ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) asociada. Este mineral se

Recibido: 8 Abril de 1999 • Aceptado: 17 de Julio de 1999

1. Profesor Dpto. de Geología, Universidad Nacional del Sur, San Juan 670, 8000 Bahía Blanca.

2. Investigador Adjunto CIC.

3. Investigador Independiente CONICET.

forma durante el fraguado del hormigón por reacción del aluminato tricálcico del cemento con el yeso que se adiciona, para disminuir la velocidad de hidratación. Esta se conoce como ettringita primaria. (Metba 1986). Al reducirse la concentración de sulfato, se vuelve inestable y se convierte en monosulfoaluminato de calcio. (Uchikawa 1994). Por lo expuesto es razonable esperar la presencia de monosulfoaluminato de calcio, en hormigones endurecidos, asociado con portlandita y silicato de calcio y no ettringita, debido a que la adición de yeso es controlada especialmente para evitar su exceso. Causas externas tales como, hidratación, carbonatación, ataque por sulfatos, etc. modifican las condiciones de equilibrio, favoreciendo el desarrollo de ettringita secundaria, responsable de las reacciones deletéreas que producen expansión (Metba 1983).

Es muy frecuente encontrar la asociación ettringita - ceolita en una amplia gama de agregados y en distintos cementos, aún con contenidos de elementos alcalinos bajos, cercanos a 0,6 % de Na_2O equivalente. Se ha determinado su presencia tanto en rocas volcánicas ácidas y básicas como en graníticas, desde granitos hasta dioritas siendo muy frecuente en metamorfitas especialmente cataclásticas.

En este trabajo se comunican los resultados del estudio de un hormigón deteriorado por la RAS con desarrollo de abundante ceolita y ettringita secundaria. El material obtenido permitió establecer las características mineralógicas de la ceolita hallada, su composición, propiedades ópticas y estructura y relacionarla con ceolitas naturales conocidas.

2. MÉTODOS

Se utilizó un sistema microscópico Olympus, con procesador de imágenes integrado con un estereomicroscopio Olympus trinocular SZ-PT; microscopio petrográfico Olympus trinocular B2-UMA, con una cámara de video Sony 151 A incorporada, monitor de alta resolución y procesador de imágenes Image Pro Plus versión 3.1. Se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 35 CP equipado con una sonda EDAX, DX 4, de ventana ultradelgada, con un rango de análisis elemental desde $Z = 5$ (B) hasta $Z = 92$ (U) y un difractor de rayos X Rigaku, D-max III-C, con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y monocromador, con 35 Kv y 15 mA, computarizado.

3. RESULTADOS

Observado con estereomicroscopio el hormigón presentó claras evidencias de reacción tanto superficiales como en el interior. El microfisuramiento de la pasta es intenso. En las cavidades formadas por aire atrapado se observó un mineral cristalino, acicular, dispuesto en ramilletes o rosetas, muy blando, identificado como ettringita. Además

en todo el hormigón es muy abundante el desarrollo de un material blanco, duro, masivo, de fractura concooidal, en algunos sectores transparente (en especial en el contacto entre el agregado y la pasta). Estos materiales se separaron para ser analizados por DRX y SEM-EDAX.

Microscopía Electrónica de Barrido

Se observó el producto de reacción con microscopio electrónico de barrido. El material fibroso se muestra en la figura N° 1a. Analizado con EDAX se identificó S, Ca, Al y O adjudicados a ettringita (Figura N° 1b).

El material blanco masivo fue observado en un perfil desde el sector transparente y amorfo del borde, (figura N° 2a) al blanco - masivo y cristalino, del centro (figura N° 3a) y se analizó la secuencia con EDAX. Se identificó Si, O, Ca y Al en el producto transparente y Si, O, Ca, Na y K en el blanco masivo. (Figuras N° 2b y 3b respectivamente).

El material del borde tiene aspecto de gel y composición Si, O, Al y Ca, luego pasa a un material blanco y masivo de composición Si, O, Al, K, Na y Ca. El gel cálcico cristaliza luego a estructura de ceolita incorporando Na y K con el consecuente incremento de volumen.

Difractometría de Rayos X

Los materiales analizados por EDAX fueron extraídos de las muestras con la máxima pureza, determinada su estructura, composición y evaluado el grado de cristalinidad mediante difracción de rayos X. El difractograma del material masivo del borde, de fractura concoide, muestra baja cristalinidad, predominando los amorfos. Se destaca la presencia de cuarzo y feldespato del agregado que contamina la muestra.

En el espectro correspondiente al material blanco, masivo, cristalino de la figura 3a, se destacan claramente las reflexiones más importantes que permiten compararlo con el de la ceolita mencionada en el ICDD 18-988. Presenta un excelente desarrollo de su estructura y proporcionalmente es un componente abundante de la muestra. (Figura N° 4).

Características Microscópicas

El estudio del hormigón sobre secciones delgadas permitió identificar abundante ceolita. Se trata de un mineral tabular, de muy bajo índice de refracción, 1.50-1.52, de bajo color de interferencia, birrefringencia 0.006 aproximadamente y extinción recta. Se desarrolla en el interior de cavidades formadas por aire atrapado, en los contactos agregado - pasta y en especial en el interior de microfisuras. En la figura N° 5, se muestra la ceolita (z), desarrollada en una fractura, a partir de agregados reactivos generando abundantes microfisuras.

4. CONCLUSIONES

1. Los productos de la RAS, especialmente los silicatos de elementos alcalinos y cálcicos en su etapa inicial, constituyen un material geliforme y por lo tanto sin estructura cristalina, que ocupa el mayor espacio disponible, especialmente del aire accidental, microfisuramiento del fraguado, bordes reactivos del agregado etc.
2. Cuando este gel pierde el agua, da lugar a la formación de un material amorfo, duro, de fractura conchoidal, translúcido, cuya composición química es semejante al material cristalino que se desarrolla a expensas del gel. La única diferencia puede presentarse en pequeñas variaciones de las relaciones Na^+ , K^+ y Ca^{++} .
3. A medida que cristalizan dan lugar a estructuras cuya composición y dimensiones permiten determinarlas como ceolitas.
4. La cristalización desarrolla tensiones que llegan a afectar la estructura del hormigón.
5. Debido a la elevada capacidad de intercambio catióni-

co de estos minerales, especialmente cuando se intercambia Na^+ y K^+ por Ca^{++} se produce un importante aumento de volumen de la celda unidad provocando el fracturamiento del mortero, especialmente en la interfase agregado - mortero.

6. Si el proceso de cristalización se ha desarrollado suficientemente, es posible reconocer a las ceolitas, tanto por sus propiedades ópticas como por su morfología y composición mediante las técnicas específicas.
7. Si el material se halla en estado amorfo, podrá determinarse la composición por EDAX y sólo se reconocen por su extremadamente bajo índice de refracción al microscopio de polarización.
8. Difractometría de rayos X será un método contundente para su determinación, si el material tiene desarrollo cristalino y es abundante.

5. AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional del Sur, a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Bs. As. y al CONICET por el apoyo brindado.

6. LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

MAIZA P. J.; S. A. MARFIL AND O. R. BATIC., 1992.

Identification of zeolites in concretes affected by ASR. Effect of different aggregates.

The Ninth International Conference on Alkali-Aggregate reaction in concrete. London. Volume 2: 630-637.

MARFIL S. A., 1990.

La reacción álcali-agregado. Investigación de la reactividad potencial de los agregados con los álcalis del cemento, utilizados en Bahía Blanca y su zona de influencia.

Tesis Doctoral. Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca.

MARFIL S. A. Y P. J. MAIZA, 1993.

Zeolite crystallization in portland cement concrete due to alkali-aggregate reaction.

Cement and Concrete Research. Volume 23. N° 6: 1283-1288. USA.

METHA, P. K., 1983.

Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete – Another look.

Cement and concrete Research. 13. pp. 401-406.

METHA, P. K., 1986.

Concrete: Structure, properties and materials.

Prentice-Hall, inc., New Jersey.

UCHIKAWA, H. PROC. P. K. METHA, 1994.

Symposium on Durability of concrete;

K. H. Kbayut and P. C. Aaitcin Editors, Nice (France), 61.

FIGURA 1

1a: SEM DE ETTRINGITA (e) (x 540). 1b: EDAX DEL MATERIAL OBSERVADO EN EL SECTOR (A) DE LA FIGURA 1a.

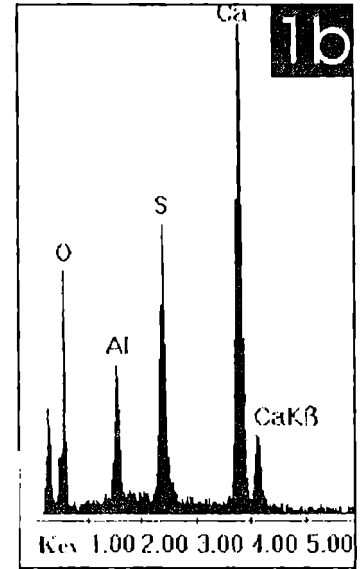
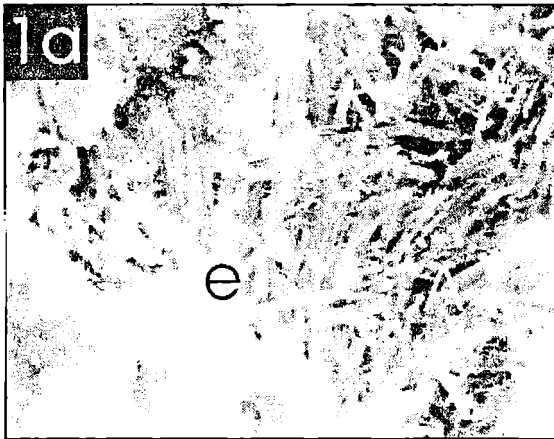


FIGURA 2

2a: SEM DEL GEL TRANSPARENTE (x 780). 2b: EDAX DEL MATERIAL OBSERVADO EN EL SECTOR (B) FIGURA 2a.

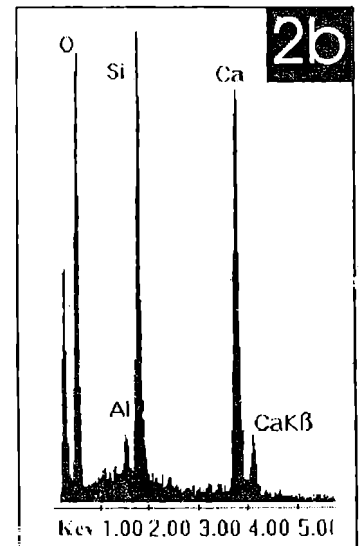
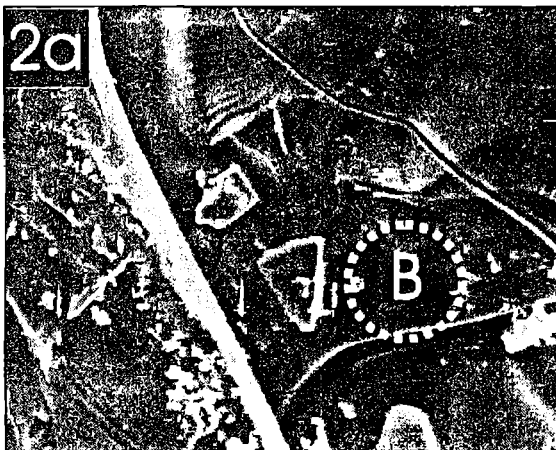


FIGURA 3

3a: SEM DEL PRODUCTO DE REACCIÓN BLANCO MASIVO, ADJUDICADO A CEOLITA (x 1000). 3b: EDAX DEL MATERIAL OBSERVADO EN EL SECTOR (C) DE LA FIGURA 3a.

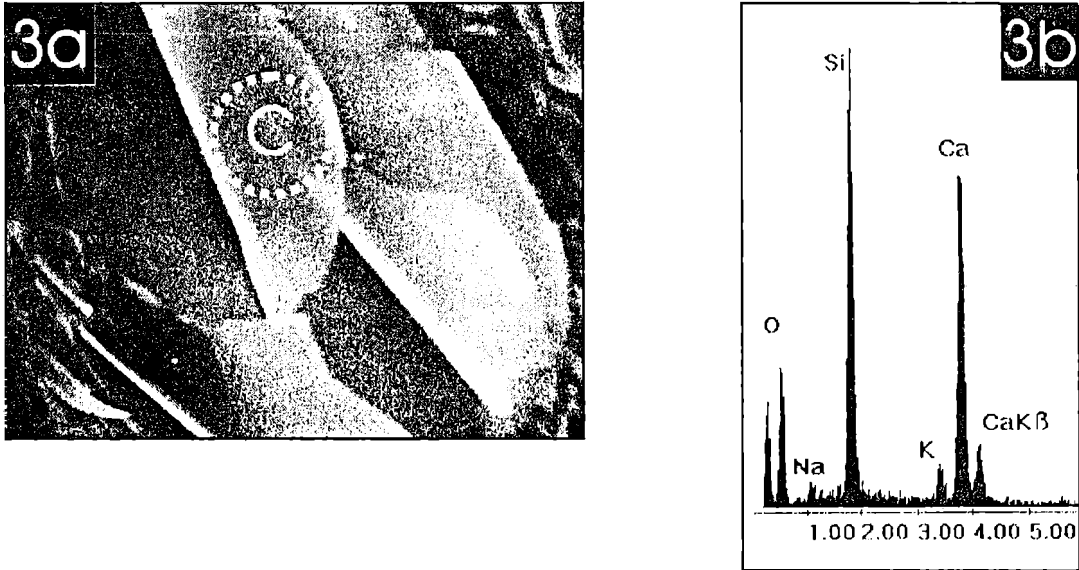


FIGURA 4: DIFRACTOGRAMA DE LA CEOLITA (Z) DEL MATERIAL BLANCO MASIVO DE LA FIGURA 3a.

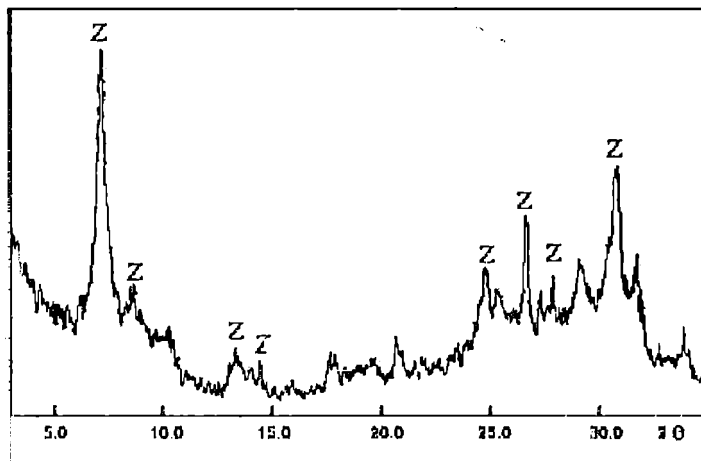


FIGURA 5: CEOLITA (Z) DESARROLLADA EN EL INTERIOR DE MICROFISURAS. (x 30)

