

Reactividad álcali-sílice y álcali-silicato en pizarras

Alkali-silica and alkali-silicate reactivity in slates

P.L. Campos¹, J. Gadea¹, J. Soriano², A. Martín¹, V. Calderón¹

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la reactividad de las pizarras con los hidróxidos alcalinos liberados por los cementos en hormigones y morteros. Para ello se han realizado diferentes ensayos en distintas condiciones, a una selección de pizarras de distinto origen y composición. Se ha constatado que todas las pizarras ensayadas son susceptibles de sufrir reactividad álcali-sílice álcali-silicato con los álcalis de los cementos y que no todos los ensayos que se realizan de forma rutinaria para detectar este tipo de reacciones en los áridos son igual de fiables. Comprobada la reactividad de estas rocas se estudian las causas de los comportamientos observados y las posibilidades de minimizar o eliminar estas reactividades de tal manera que se puedan utilizar las pizarras en contacto con los cementos en materiales compuestos. El uso de cementos puzolánicos se revela como eficaz a la hora de eliminar este tipo de reacciones.

Palabras clave: Reactividad de pizarras, Cementos, Álcali, Sílice, Silicato.

ABSTRACT

This paper presents a study of the reactivity of the slates with alkali hydroxides released by the cements in concretes and mortars. For this purpose several essays were performed under different conditions to a selection of slates of different origins and composition. It has been shown that all the tested slates are susceptible to alkali-silica and alkali-silicate reactivity with the alkalis of the cement and that not all the tests routinely performed to detect such reactions are reliable. Verified the reactivity of these rocks, the causes of observed behaviours and the possibilities to minimize or eliminate this reactivity are studied so that the slates could be in use in contact with cement in composite materials. The use of pozzolanic cements turns out to be effective for the elimination of this type of reactions.

Key words: Reactivity of slate, Cements, Alkali, Silica, Silicate.

Introducción

Es bien conocido que los hormigones sufren agresiones que afectan en mayor o menor medida a su durabilidad. Una de estas patologías consiste en la paulatina degradación de estructuras de hormigón debido a las reacciones que se producen entre ciertos áridos silíceos y los hidróxidos alcalinos de los cementos cuando este hormigón se encuentra en ambientes de alta humedad (Stanton, 1948; Herrador *et al.*, 2008). El resultado de esta reactividad es la aparición de geles silicocalcoalcalinos que sufren

grandes aumentos de volumen, debido a su gran absorción de agua, y provocan la fisuración de los áridos y la pasta de cemento como consecuencia de las tensiones que estos geles hidratados producen (Dent Glasser & Kataoka, 1981; Fournier & Bérubé, 2000; Menéndez & Soriano, 2007).

Las presiones generadas por la expansión de los geles producto de estas reacciones dan lugar a las roturas registradas en los áridos y la pasta de cemento que los envuelve, lo que redundará en el deterioro del hormigón del que forman parte (Ichikawa & Miura, 2007).

¹ Departamento de Construcciones Arquitectónicas e Ingeniería de la Construcción y del Terreno, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos. Burgos. Email: plcampos@ubu.es

² Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX), Madrid.

En el presente trabajo se ensayan pizarras de distinta procedencia y composición frente a los álcalis del cemento, utilizándolas como árido en morteros y hormigones.

Las pizarras son rocas que se generan como resultado del metamorfismo de sedimentos arcillosos sometidos a altas presiones y temperaturas. Tras este proceso de formación se obtienen unas rocas de grano fino cuyos componentes minerales son cuarzo, filosilicatos, principalmente micas y clorita, y pequeñas cantidades de compuestos como óxidos y sulfuros metálicos, carbonatos o feldespatos.

La principal característica que define a la pizarra es la orientación de sus minerales en planos paralelos llamados de «esquistosidad» que es la exteriorización de la disposición tridimensional por capas de los filosilicatos, que se encuentran en gran proporción en la roca (Sánchez-Soto *et al.*, 2007; Walsh, 2007).

La inclusión de pizarras como áridos en hormigones y morteros no es un uso generalizado de este tipo de rocas ya que, debido a la esquistosidad, las gravas, gravillas o arenas, obtenidas por machaqueo de piezas grandes de pizarra, presentan formas planas y alargadas, poco adecuadas para su uso como áridos en hormigones o morteros. Esto hace que el comportamiento de las pizarras en cuanto a la reactividad con los álcalis del cemento haya sido poco estudiado. El mayor conocimiento de cómo se comportan estas rocas ayudará a la mejor comprensión de este tipo de reactividad que, hoy por hoy, todavía presenta muchos interrogantes en cuanto a los mecanismos de reacción y las distintas variables que los afectan.

El objetivo final es conocer cómo se producen estos fenómenos y desarrollar técnicas para llegar a minimizarlos o eliminarlos y evitar la inexorable degradación de las estructuras de hormigón afectadas por este tipo de reacciones.

Selección, análisis y descripción de las muestras

Se han seleccionado siete muestras de pizarra, cuya procedencia es la zona noroeste de España (León, Orense y Lugo) y el término municipal de Bernardos, en Segovia. El criterio de selección de las muestras se basó en conseguir materiales de composición mineralógica diferente y, a ser posible, con minerales accesorios que pudieran afectar al comportamiento de las pizarras en la reactividad.

El análisis y descripción de las muestras se ha llevado a cabo mediante tres técnicas: estudio petrográfico mediante lámina delgada, ensayos de fluorescencia de rayos X y ensayos de difracción de rayos X. Con estas pruebas se consigue una descripción exhaustiva de los elementos principales que constituyen las muestras así como de las principales estructuras mineralógicas existentes y su distribución en la roca sometida a examen.

Estudio petrográfico S/UNE-EN 12407:2007

Las descripciones petrográficas de las pizarras se han obtenido mediante estudio macroscópico, por observación con lupa, y microscópico, por medio del estudio al microscopio petrográfico de láminas delgadas obtenidas de las muestras. De esta forma, se consigue clasificar dichas muestras en función de su familia geológica y se localizan y describen los minerales principales, más abundantes, y los secundarios, que se encuentran en bajas concentraciones.

En la figura 1 se incluyen algunas imágenes de láminas delgadas y en la tabla 1 se resumen los datos obtenidos del estudio petrográfico.

Fluorescencia de Rayos X

Cuando a una perla hecha con la fracción fina de una muestra de pizarra se le somete a un haz de rayos X, se emite radiación de rayos X secundaria con longitudes de onda e intensidades propias de los elementos que componen la pizarra analizada. En la tabla 2 se muestran los principales elementos que forman las muestras estudiadas, en forma de óxidos, así como los porcentajes en los que se encuentran en cada muestra.

Difracción de Rayos X

Las muestras de pizarra, reducidas a tamaños de partícula menores de 0,1 mm, son sometidas a un haz monocromático de rayos X con variación de los ángulos de incidencia de dicho haz. Se obtiene así un gráfico intensidad/ángulo de incidencia en el cual se identifican las fases cristalinas que componen las muestras por comparación con los modelos de difracción de estas fases. Dependiendo de la intensidad de los picos obtenidos de cada fase mineral se tiene una medida semicuantitativa de la

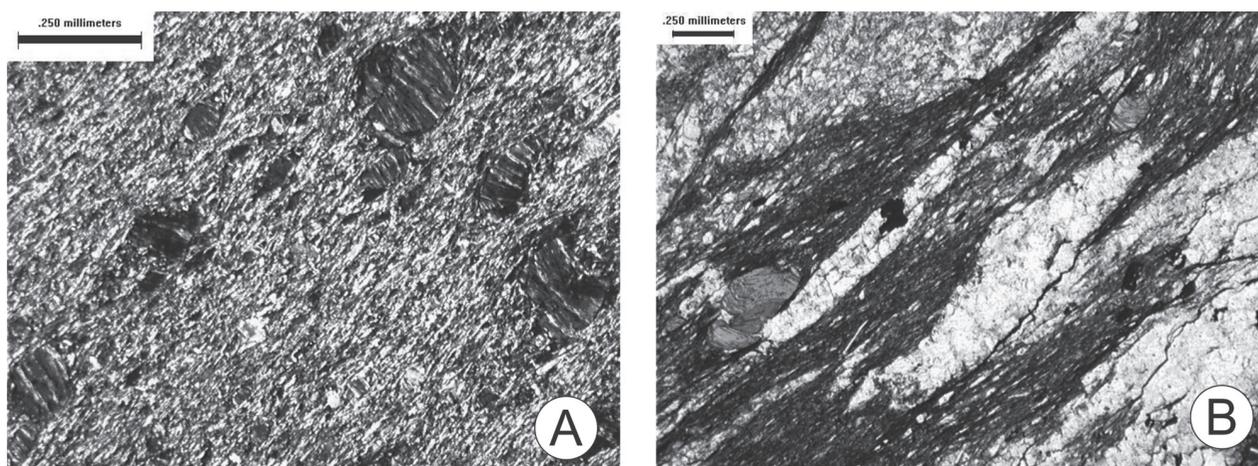


Fig. 1.—Lenticulas de clorita lepidoblástica en PIZ-1 (A), porfiroblastos de cuarzo y clorita en PIZ-2 (B).

Tabla 1.—Resumen del estudio petrográfico de las siete muestras de pizarra estudiadas

	Tipo	Textura	Estructura	Cuarzo (%)	Micas (%)	Clorita (%)	Opaco y otros (%)
PIZ-1	Filita	Filítica lenticular lepidoblástica	Foliar	20	60 Sericita Moscovita Biotita	15	Pirita Magnetita Calcita
PIZ-2	Micaesquisto	Esquistosa	Bandeada porfidoblástica	35	60 Moscovita Biotita	2	Pirita Magnetita Materia orgánica Rutilo
PIZ-3	Filita	Filítica lenticular lepidoblástica y porfidoblástica	Foliar	30	65 Moscovita Sericita Biotita	5	Hematites Circón Rutilo Apatito
PIZ-4	Esquisto clorítico (verde)	Esquistosa de grano fino	Foliar	30	40 Moscovita Sericita	28	Pirita Calcita Cloritoide Plagioclasa
PIZ-5	Filita	Filítica de grano fino	Foliar	20	60 Moscovita Sericita Biotita	19	Pirita Calcita Plagioclasa
PIZ-6	Filita	Filítica de grano fino	Foliar	10	70 Biotita Moscovita	18	Pirita Andalucita Rutilo
PIZ-7	Esquisto micáceo	Esquistosa de grano fino	Foliar	35	25 Moscovita Biotita	12	Magnetita Cloritoide Calcita Apatito

Tabla 2.—Composición elemental de las pizarras obtenida por fluorescencia de rayos X

Elemento (%)	PIZ-1	PIZ-2	PIZ-3	PIZ-4	PIZ-5	PIZ-6	PIZ-7
SiO ₂	60,30	60,30	59,20	61,70	53,10	53,40	61,30
Al ₂ O ₃	22,60	22,10	19,80	18,30	23,10	22,80	18,20
Fe ₂ O ₃	7,00	6,70	8,00	7,00	9,30	9,60	6,90
K ₂ O	4,20	6,20	4,00	4,20	4,80	3,40	4,90
MgO	1,80	1,60	2,40	2,80	2,90	2,10	2,80
Na ₂ O	1,10	0,80	1,60	2,20	1,30	1,20	1,90
TiO ₂	0,96	0,61	1,00	0,86	1,09	0,95	0,96
MnO	0,05	0,08	0,08	0,08	0,07	0,09	0,10
CaO	0,57	0,23	0,67	0,51	0,45	0,68	1,36
P ₂ O ₅	0,16	0,17	0,22	0,18	0,26	0,15	0,11

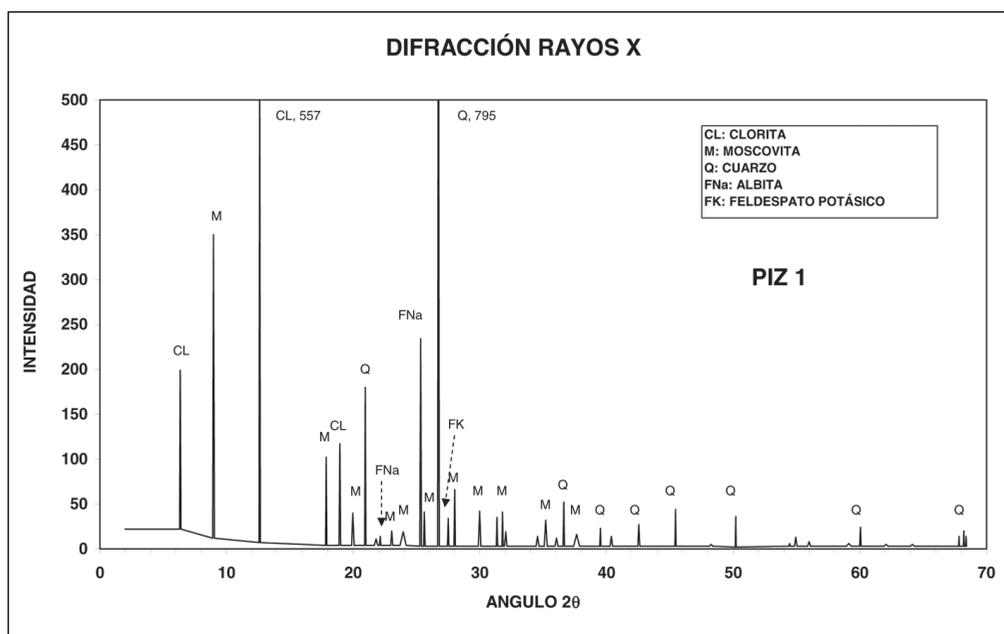


Fig. 2.—Difractograma correspondiente a la muestra PIZ-1.

concentración de estos compuestos cristalinos en las muestras. En la figura 2 se incluye un gráfico intensidad/ángulo de incidencia de una de las pizarras estudiadas.

Reactividad álcali-sílice y álcali-silicato

Determinación de la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato por el método químico S/UNE 146507-1:99 EX

El método consiste en atacar la fracción granulométrica del árido comprendida entre 0 y 0,315 mm

de la muestra a ensayar con una disolución de NaOH 1N a 80 °C, midiendo en el filtrado, después de determinados tiempos de reacción, las concentraciones de sílice disuelta y de sodio por colorimetría y espectrofotometría de absorción atómica, respectivamente.

Con los resultados de la determinación de sílice y óxido de sodio se procede al cálculo de la relación molar SiO₂/Na₂O a las diferentes edades en las que se hace reaccionar cada pizarra y se representa la cinética de reacción. Se obtiene el gráfico mostrado en la figura 3 en el que también se incluyen tres zonas diferenciadas que sirven para clasificar el árido ensayado como no reactivo (zona A), poten-

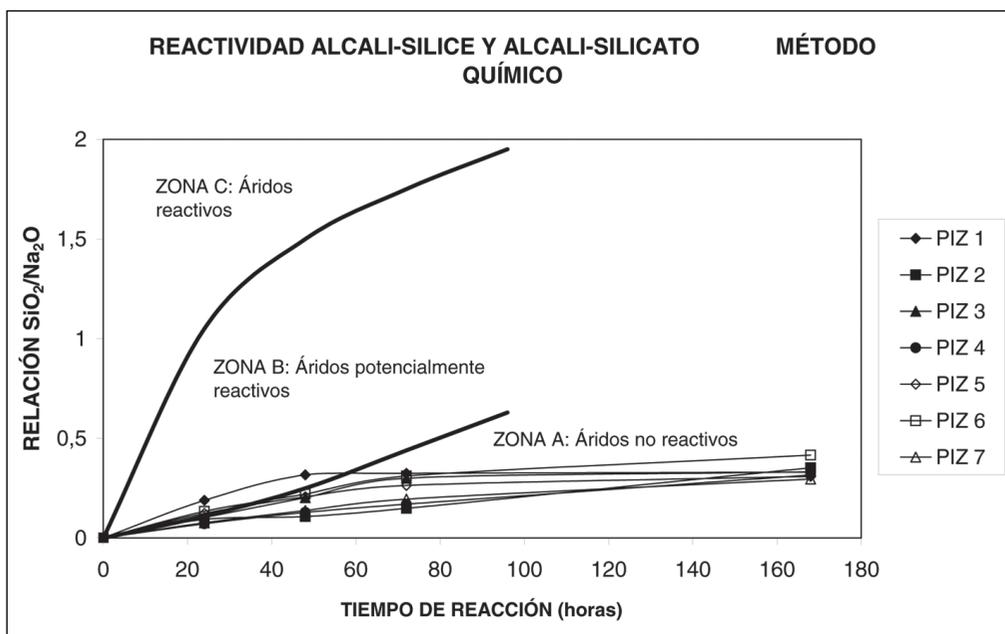


Fig. 3.—Reactividad de pizarras obtenidas mediante el método químico.

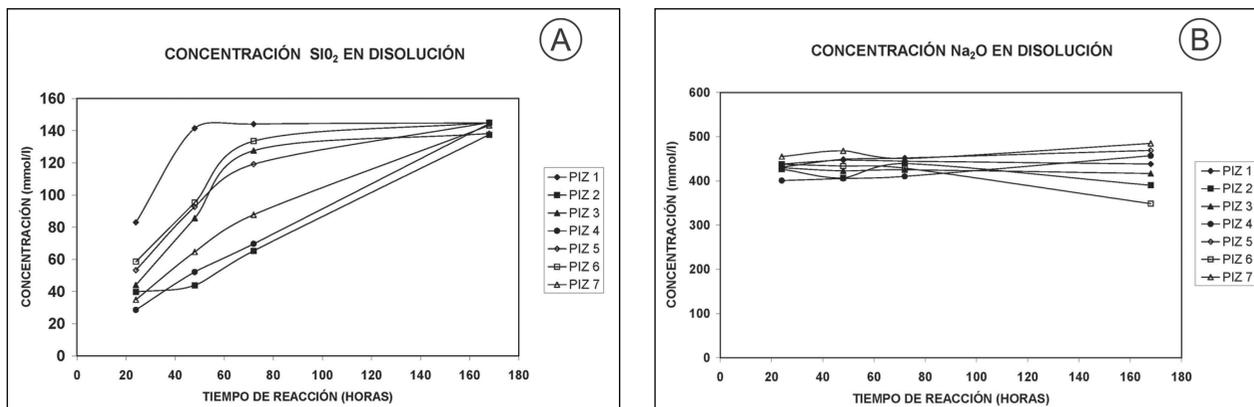


Fig. 4.—Sílice (A) y óxido de sodio (B) en disolución a distintas edades.

cialmente reactivo (zona B) o potencialmente reactivo con efecto pésimo (zona C), según indica la norma de referencia.

Como se desprende del gráfico, según los resultados obtenidos por el método químico, todas las muestras de pizarra se clasificarían como no reactivas.

Es interesante observar que se han medido altas concentraciones de sílice disuelta en las disoluciones sin que se haya producido disminución apreciable de la alcalinidad de la disolución de ataque inicial a lo largo del tiempo de reacción, como se ve en la figura 4.

Método acelerado de probetas de mortero para la determinación de la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato S/UNE 146508:99 EX

Este método está basado en la medida del cambio de longitud experimentado por probetas de mortero elaboradas con las muestras a estudiar, después de ser sumergidas en agua a 80 ± 2 °C durante el primer día y en una disolución de NaOH 1N el resto de los días que dura el ensayo, que en este caso se amplía hasta 28 días.

La norma observada indica que una expansión menor de 0,10% a los 14 días permite considerar al

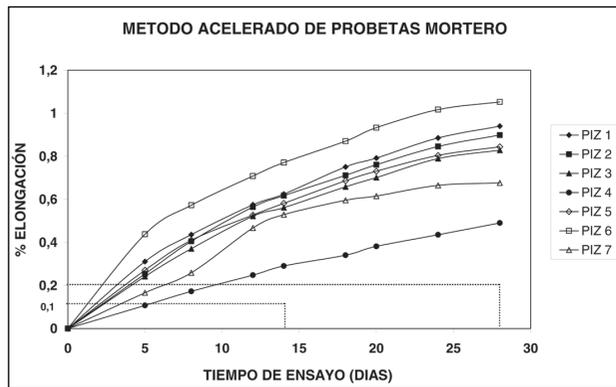


Fig. 5.—Reactividad de pizarras obtenidas mediante el método acelerado de probetas de mortero.

árido como no reactivo, mientras que una expansión superior a 0,20% corresponde a un árido potencialmente reactivo. Si la expansión se encuentra entre los dos valores anteriores se continúa la reactividad hasta los 28 días, donde el árido será potencialmente reactivo si la expansión es mayor a 0,20%.

En el gráfico de la figura 5 se observa, claramente, que ya a los 14 días todos los morteros han superado ampliamente la expansión de 0,2% lo cual, según la norma, indica que todas las muestras estudiadas son potencialmente reactivas.

Un análisis visual de las probetas, pasado el tiempo de reacción, permite apreciar en todas ellas un agrietamiento en su superficie resultado, con toda probabilidad, de las tensiones de expansión a las que se han visto sometidas durante el ensayo. Al estudiar las muestras en el microscopio electrónico de barrido se encuentran, en todas ellas, for-

maciones que corresponden a los geles silicocalcoalcalinos responsables de las expansiones sufridas por las probetas y evidenciadas en el método acelerado de probetas de mortero. El análisis por dispersión de rayos X nos indica que estas formaciones están compuestas, básicamente, por sílice y óxidos de calcio, sodio y potasio, elementos que forman los geles referidos anteriormente. Algunas de las estructuras encontradas se incluyen en la figura 6.

La norma de referencia del método acelerado de probetas de mortero señala que el cemento con el que se ha de realizar el mortero debe ser de alto contenido en álcalis totales, por ello se ha utilizado un cemento Portland ordinario con contenido en álcalis totales de 0,73%, CEM I 52,5 R. Para comprobar cómo varía la reactividad con las distintas composiciones de los cementos utilizados se han realizado ensayos con un cemento Portland ordinario con bajo contenido en álcalis totales, 0,49%, denominado CEM I 52,5 R-ES y con un cemento puzolánico, CEM IV/B (V) 32,5 N. Estos ensayos se han realizado a dos filitas y dos esquitos de las siete pizarras iniciales según la caracterización petrográfica realizada. Las curvas de reactividad resultado de estas pruebas se incluyen en la figura 7.

En los morteros realizados con cemento Portland de bajo contenido en álcalis, para las cuatro muestras ensayadas se observan elongaciones mucho mayores de las máximas permitidas y del mismo orden que las obtenidas anteriormente en el caso del cemento Portland de alto contenido en álcalis, además de las características grietas en las probetas

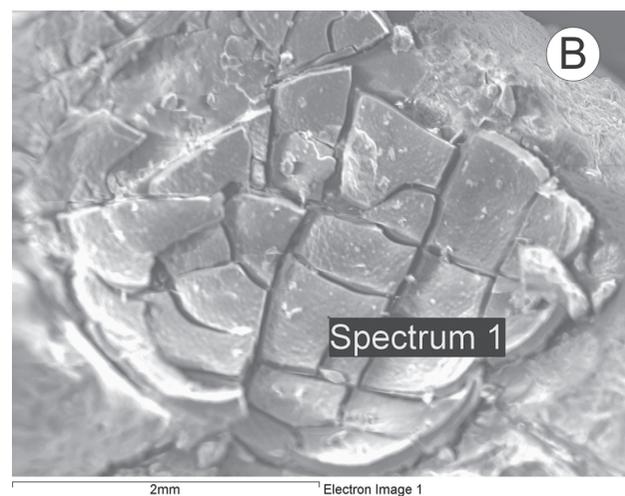
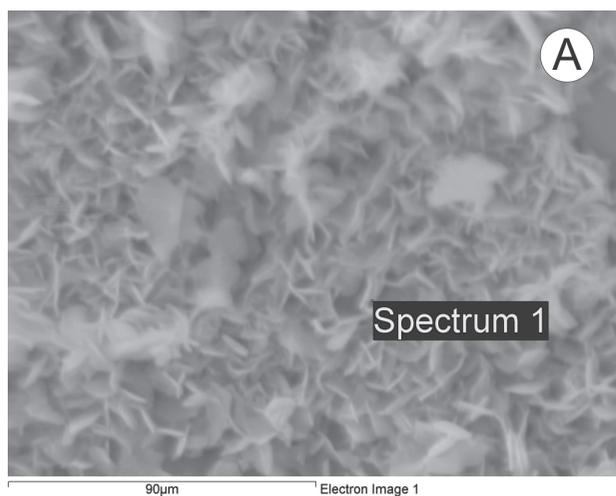


Fig. 6.—Formaciones de geles en pétalos de rosa (A) y lisos (B) en morteros.

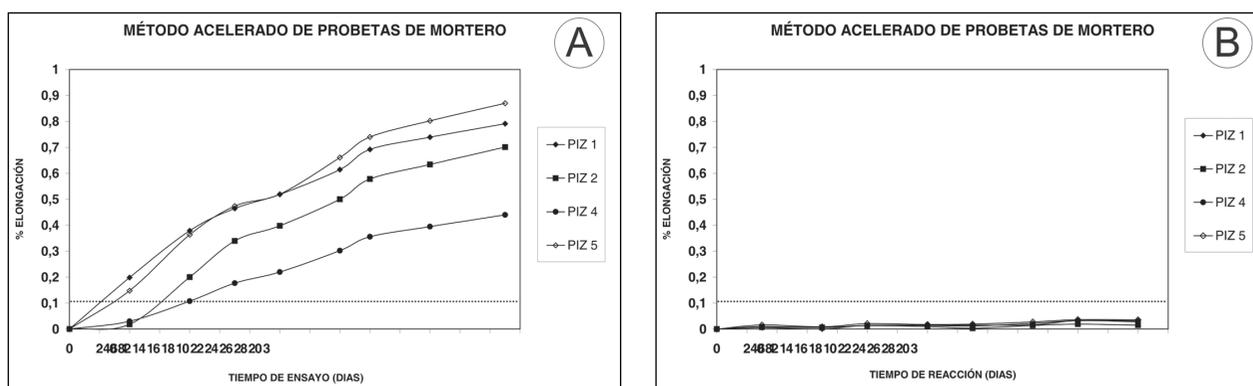


Fig. 7.—Reactividad de morteros con CEM I 52,5 R (A) y CEM IV/B (V) 32,5 N (B).

y los geles silicocalcoalcalinos lisos y de tipo «pétalos de rosa».

En los morteros realizados con cemento puzolánico la reactividad de las cuatro muestras ensayadas se minimiza en gran medida, de tal forma que a los 28 días la elongación no se aproxima en ningún caso a 0,1%. Visualmente las probetas no presentan ningún tipo de defecto superficial y al observar los morteros bajo microscopio electrónico de barrido se detectan aluminosilicatos con altos contenidos en alcalinos.

La difracción de rayos X que se ha realizado a los morteros después de ser sometidos al ataque de la disolución alcalina indica que en los morteros realizados con el cemento puzolánico sólo se observan indicios de portlandita (hidróxido cálcico) libre, mientras que en los morteros realizados con los dos cementos Portland se detectan cantidades de portlandita sensiblemente mayores.

Discusión de resultados

El método acelerado de probetas de mortero indica que las pizarras reaccionan con los álcalis de los cementos. Esta afirmación se refuerza con la observación directa de los geles higroscópicos mediante el microscopio electrónico de barrido, cuya composición se conoce mediante análisis de dispersión de rayos X.

El método químico clasifica las pizarras como no reactivas, pero estos resultados ofrecen serias dudas teniendo en cuenta la cantidad de sílice disuelta medida en los ensayos (fig. 4). Los hidróxidos son capaces de disolver algunas fases minerales que componen las pizarras como se ha comprobado mediante el ensayo de reactividad superfi-

cial en el que se seleccionan, mediante microscopio electrónico, fases minerales en la superficie de la muestra, se someten a ataque de hidróxido cálcico y se observan los cambios ocurridos. En dicho ensayo se ha observado la completa disolución de piezas de biotita en las pizarras. La disolución de fases minerales aumenta la cantidad de sílice a la disolución pero, al mismo tiempo, los álcalis que forman parte de estas fases minerales también pueden ser liberados a la disolución, con lo que el aumento de sílice en disolución no siempre conlleva necesariamente el descenso de álcalis en disolución (Yujiang *et al.*, 2008).

El uso de cemento de bajo contenido en álcalis obedece a un intento de disminuir la concentración de dichos elementos en las disoluciones de los poros de hormigones y morteros y, así, minimizar o eliminar la reactividad de las pizarras, eliminando uno de los componentes necesarios para que se den este tipo de reacciones. El método acelerado en probetas de mortero no se muestra apropiado para comprobar la anterior premisa, ya que dos días después de que se preparen las probetas, éstas se sumergen en una disolución con alto contenido en sodio que proporciona la cantidad de álcali suficiente para que se produzca la reacción.

En el caso de los morteros realizados con cemento puzolánico se produce una expansión muy baja y no se observan grietas superficiales en las probetas. Hay varias teorías acerca del papel que juegan las cenizas volantes de los cementos puzolánicos. La reducción de la alcalinidad en las disoluciones de los poros de los hormigones, debida a la formación de aluminosilicatos, y la disminución del contenido de calcio disponible en el sistema, observada en los resultados de difracción de rayos X, son dos de ellas (García-Lodeiro *et al.*, 2007).

Conclusiones

Las pizarras se han evaluado como reactivas frente a los álcalis del cemento en morteros y hormigones y, en condiciones normales, no serían adecuadas para ser empleadas en este tipo de compuestos.

Los cementos con cenizas volantes se han mostrado muy efectivos para minimizar la reactividad estudiada, lo que permitiría el uso de pizarras en compuestos cementicios en lo que a la reactividad álcali-sílice y álcali-silicato se trata.

En lo que se refiere a los métodos de ensayo, el método químico ha demostrado no ser apropiado para evaluar la reactividad de un árido frente a los álcalis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico prestado por la Junta de Castilla y León (Proyecto BU006B09), y por la Universidad de Burgos (Proyecto 2009/143); también agradecen la colaboración de la cementera Portland Valderrivas que ha suministrado los cementos utilizados en esta investigación.

Referencias

- Dent Glasser, L.S. & Kataoka, N. (1981). The chemistry of alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 11: 1-9. doi:10.1016/0008-8846(81)90003-X
- Fournier, B. & Bérubé, M.A. (2000). Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basic concepts and engineering implications. *Journal of Civil Engineering*, 27: 167-191. doi:10.1139/cjce-27-2-167
- García-Lodeiro, I.; Palomo, A. & Fernández-Jiménez, A. (2007). Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. *Cement and Concrete Research*, 37: 175-183. doi:10.1016/j.cemconres.2006.11.002
- Herrador, M.F.; Martínez-Abella, F. & Rabuñal Dopico, J.R. (2008). Experimental evaluation of expansive behaviour of an old-aged ASR-affected dam concrete: methodology and application. *Materials and Structures*, 41: 173-188. doi:10.1617/s11527-007-9228-y
- Ichikawa, T & Miura, M. (2007). Modified model of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 37: 1291-1297. doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.008
- Menéndez, E. & Soriano, J. (2007). *Procesos expansivos del hormigón: ensayos árido-álcali, ataque por sulfatos, hielo deshielo. Sistemas de prevención y actuaciones*. Curso de Estudios Mayores de la Construcción, 17 edición. Instituto Eduardo Torroja, CSIC, Madrid.
- Sánchez-Soto, P.J.; Ruiz-Conde, A.; Bono, R.; Raigón, M. & Garzón, E. (2007). Thermal evolution of a slate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90: 133-141. doi:10.1007/s10973-007-7751-2
- Stanton, T.E. (1948). Correlation of laboratory tests with field experiences of excessive concrete expansion induced by a reaction between the cement and aggregate. *Proceedings of the American Society for Testing and Materials*, 48: 1057-1066.
- Walsh, J.A. (2007). The use of the scanning electron microscope in the determination of the mineral composition of Ballachulish slate. *Materials Characterization*, 58: 1095-1103. doi:10.1016/j.matchar.2007.04.013
- Yujiang, W.; Min, D. & Mingshu, T. (2008). Alkali release from aggregate and the effect on AAR expansion. *Materials and Structures*, 41: 159-171. doi:10.1617/s11527-007-9227-z

Recibido el 26 de noviembre de 2009

Aceptado el 16 de febrero de 2010

Publicado online el 28 de abril de 2010