

Universidade do Minho  
Departamento de Engenharia Civil

Projecto EX REACT

Relatório de Trabalho de Investigação  
Pós Doutoramento sobre o Tema

**Caracterização Cinética da Reacção  
Alcali-Silica (RAS) no Betão, e  
Desenvolvimento de um Modelo  
para a sua Previsão**

Relatório final relativo ao período  
1.Junho.2008 a 30.Abril.2009  
*Incluindo resultados disponíveis depois desse período*

Efectuado por **Luís Mayor Gonzalez,**

Sob orientação do **Professor Said Jalali**

## **Caracterização cinética da reacção alcali-silica (RAS) no betão, e desenvolvimento de um modelo para a sua previsão**

Este relatório final apresenta as actividades, conclusões e recomendações do trabalho realizado entre 1 de Junho de 2008 e 30 de Abril de 2009, conforme o contrato respectivo, a que se acrescentaram, sob pena do trabalho ficar incompleto, dados de ensaios só recentemente disponíveis, e conclusões correspondentes.

Como resultados deste trabalho espera-se a publicação de 3 artigos (desenvolvendo os resultados apresentados em 4.1, 4.2 e 4.3 ), actualmente em preparação, e a continuação de parte dele como tema dum doutoramento.

Da realização das tarefas inicialmente programadas resultou a conveniência de completar um ensaio de expansão de provetes a *ca* 38°C que evidenciasse, a essa temperatura, o início da expansão e permitisse melhor discussão e avaliação do modelo proposto. Por dificuldades na obtenção da amostra natural utilizada e pela longa duração do ensaio de expansão, os dados só recentemente ficaram disponíveis.

O prolongamento devido a este ensaio permitiu completar e melhorar outras áreas do projecto, a nível da interpretação de aspectos desta reacção particularmente complexa, e do estudo e comparação de ensaios e de alguns factores que os afectam.

Com base no trabalho efectuado, e conforme se expõe, de modo parcelar, nas conclusões, considera-se importante centrar o trabalho futuro para:

- aprofundamento do estudo dos fundamentos, monitoramento e mitigação desta reacção e seus efeitos e ligações com outras patologias do betão, tanto quanto possível num esforço de síntese, carência já referida por vários autores
- um aspecto deste esforço de síntese seria a nível dos ensaios de reactividade, clarificando a ligação cinética entre diferentes normas, se possível permitindo o seu inter-relacionamento, ou sublinhando o significado das diferenças encontradas, possibilitando o seu uso para determinar a reactividade de agregados, em primeiro lugar,
- melhorar os modelos existentes de modo a permitir ligar os resultados de ensaios acelerados e a caracterização (por medição ou modelação) de propriedades fundamentais dos componentes iniciais dum betão, com o seu comportamento em serviço, nomeadamente ao permitir estimar a vida útil das estruturas que o usam.
- neste último contexto, para além duma abordagem mais fundamental, dirigida à melhor compreensão e futuro progresso de todos os métodos de ensaio, previsão e intervenção, não são de descartar abordagens com menor tempo de ensaio, mesmo que com maior erro; nesta categoria incluem-se os trabalhos com o reactor dilatómetro.

## Projecto EX REACT

### **Caracterização cinética da reacção alcali-silica (RAS) no betão, e desenvolvimento de um modelo para a sua previsão**

Relatório final síntese relativo ao período de 1.Junho.2008 a 31.Abril.2009, incluindo alguns resultados apenas disponíveis até agora

**1. Objectivos** O projecto desenvolveu-se com os objectivos de

- Estudar a reacção alcali sílica no betão, e
- Modelar cineticamente o seu aparecimento, para
- Previsão da sua ocorrência a nível significativo, a partir de ensaios acelerados

**2. Abordagem e linhas gerais.** Como previsto, o trabalho começou por pesquisa bibliográfica sobre a reacção Alcali-silica (RAS) e sua cinética, para descrição geral, estruturação do relacionamento entre factores e efeitos, e modelação cinética. Este tema, muito amplo, tem muitas abordagens e aspectos inter-relacionados, pelo que se decidiu alargar a pesquisa numa visão mais abrangente do problema, indicando aspectos a aprofundar.

O modelo de previsão desenvolveu-se por estudo, selecção e melhoria de modelos existentes para a cinética da expansão livre e a caracterização e previsão de propriedades relevantes do betão. Aplicou-se a um caso concreto, com base em ensaios acelerados.

Foi referido à previsão da idade a que a expansão se inicia ou, mais precisamente, a que ocorre a nível significativo. Este nível depende da aplicação do betão, sendo em primeira aproximação situado no limite geralmente aceite para a fissuração observável, de 0.04%.

Em Novembro 2008 foi também decidido recolher material relativo à reacção expansiva de formação diferida de etringite (RSI), que ocorre com a RAS com alguma frequência; a abordagem do estudo desta reacção deve ser de tipo diferente, por a expansão se iniciar muito depois da consolidação do betão e em função da evolução química da solução residual nos poros, portanto dependente da modelação deste aspecto da “vida” do betão.

Assim :

2.1- Recolheu-se informação na literatura sobre:

- i- reacções e transformações parciais da RAS; sintomas, identificação de produtos
- ii-quantificação do progresso da RAS em si, e através de propriedades do betão, em particular da expansão correlacionada, no laboratório e no terreno,
- iii-quantificação da evolução, influência ou efeito dos diferentes factores condicionantes (em especial reactividade, alcalinidade, temperatura e humidade, mas também outros factores menos referidos, como granulometria, a presença de Ca ).
- iv-mecanismos de reacção e expansão da RAS tiveram de ser revistos por condicionarem os modelos.
- v-modelos da reacção e expansão associada, quando tratadas de modo separado.

vi-foi incluída uma sessão de observação ao microscópio óptico e MEV, para complementar descrições encontradas na literatura, nomeadamente em relação ao modo de fissuração das partículas e formas de ocorrência conjunta de RAS e RSI.

2.2-Métodos e princípios gerais usados em cinética química para reacções sólido fluido foram revistos, para consolidar o conhecimento da cinética da reacção, e estudar o relacionamento dalguns ensaios de reactividade, e a modelação da reacção por ensaios acelerados, para prever a expansão livre do betão afectado pela RAS.

2.3-No seguimento do estudo de algumas referências recentes, foi decidido iniciar a montagem dum aparelho, o dilatómetro, como possível fonte de informação sobre os processos presentes, com adaptações consideradas necessárias.

### 3. Actividades desenvolvidas:

Os trabalhos foram-se naturalmente agrupando em 4 frentes, de que se espera venham a surgir 3 comunicações em 3 delas. As frentes de actividade foram :

*i- Pesquisa bibliográfica*

*ii- Comparação de ensaios de reactividade*

*iii- Modelação de reacção alcali-silica para determinação do tempo de iniciação da reacção a deformações significativas.*

*iv- Construção e ensaios preliminares dum reactor dilatómetro.*

#### 3.1-*Revisão bibliográfica sobre RAS e modelos cinéticos usados*

A recolha de informação incidiu sobretudo nos *fundamentos da reacção*, essenciais para a sua compreensão, especialmente pela sua complexidade, até à *modelação da reacção* relevante para o *seu início*. Não se considerou modelação da expansão de estruturas atacadas pela reacção, que é uma das principais aplicações dos modelos cinéticos, mas apenas a evolução da reacção em si, na fase inicial.

A informação colhida (comunicações e páginas da Web) foi reunida numas notas de estudo referindo os trabalhos mais relevantes, a servir de base à preparação dum *artigo de revisão* e duma *lista das principais referências* agrupadas por grandes categorias, para facilitar a consulta e introdução ao assunto.

#### 3.2-*Comparação de diferentes ensaios de reactividade.*

Sendo a reactividade uma propriedade essencialmente de cinética da reacção, e sendo esta um conjunto de transformações, é provável que seja dominada por uma transformação controlante, a mais lenta. Embora esta transformação possa não ser sempre a mesma, foi como primeira aproximação considerada como tal, apenas para ensaios medidos através da mesma propriedade, neste caso, a dilatação linear em expansão livre.

Os ensaios de expansão foram então estudados e seleccionado um conjunto para o qual havia possibilidades de comparação com dados experimentais.

O estudo foi feito em primeiro lugar apenas com os critérios, como se tratasse de ensaios com um agregado virtual com propriedades críticas; face aos resultados positivos o

estudo foi alargado a diversos agregados reais, usando alguns ensaios de reactividade já realizados no LNEC, para diferentes tipos e propriedades (Santos Silva 2005).

O estudo de comparação efectuado para critérios e resultados dos ensaios seleccionados usou um modelo cinético simplificado relacionando reactividade, alcalinidade e temperatura. A humidade assumiu-se saturante nos ensaios. A extensão da lixiviação e do seu efeito só foram considerados com base em dados da literatura, semi-quantitativos.

### ***3.3-Utilização de ensaios de expansão de provetes para modelação cinética e determinação da vida útil, usando critérios cinéticos globais.***

Para estes ensaios teria sido útil a obtenção de amostras com história de RAS, o mais bem documentada possível com ensaios de laboratório e observações no terreno, tendo havido uma discussão prévia sobre as potenciais amostras.

Contudo, a curta duração do projecto, face a longos tempos de preparação dum trabalho complexo e de alguns dos ensaios, conduziram à opção por um agregado já conhecido e disponível nas quantidades necessárias.

Para reserva para trabalhos semelhantes no futuro, recomenda-se a recolha de agregados de barragens e pontes bem estudadas e documentadas, como os usados nas barragens de Pracana ou Alto Ceira e nas pontes Miguel Torga (Régua) e Duarte Pacheco (Lisboa).

Assim, foram usados dados de ensaios de reactividade de agregados do Vale do Tejo, efectuados no LNEC a várias temperaturas com a montagem do ensaio ASTM C 1260 (dilatação linear de provetes imersos em NaOH 1M), para modelar a expansão, a alcalinidade constante, considerando como variáveis experimentais a reactividade e temperatura. Na discussão dos dados obtidos, concluiu-se terem eles uma qualidade bastante boa para a finalidade cinética ora considerada, não sendo relevantes para estudo cinético todos os detalhes da norma, estabelecida para determinação da reactividade. Assim, foi mantido o (maior) número de algarismos significativos das medições e valores estimados a partir delas, deixando a análise dos desvios para o conjunto dos tratamentos.

A vida útil foi assumida de início como o tempo, geralmente referido como de indução, que precede a aceleração brusca da expansão em que esta atinge um nível significativo, considerando-se que o seu ulterior desenvolvimento rapidamente incapacita as estruturas.

A noção de tempo de indução teve de se compatibilizar com os modelos considerados e com os dados, o que pode constituir um ponto fraco desta abordagem. Sendo uma noção abstracta, assume forma diferente em cada modelo (a análise clássica de curvas de forma sigmoidal dá-o como o tempo a que a tangente no ponto de inflexão corta o eixo dos tempos; esta definição permite estimá-lo analiticamente, como derivado por Gonzalez et al. 2001, no modelo de nucleação e crescimento, para o qual é um conceito estranho).

Foram utilizados dois modelos cinéticos para este efeito, com os dados obtidos por este processo, tendo um deles sido descartado no processo. O outro foi melhorado, com base na informação e dados disponíveis. Tanto quanto possível procurou-se tomar em consideração a vasta base de informação acumulada sobre a RAS, disponível na Internet e bibliotecas nacionais utilizadas.

**3.4-Projecto, construção, montagem e ensaio dum reactor-dilatómetro**, adaptando um modelo existente usado em estudo recente.

O projecto foi concluído, simulando o funcionamento do aparelho para discutir a sensibilidade possível, e desenhado o reactor. Em paralelo, foi preparado, testado e corrigido um programa de aquisição de dados por uma balança digital, cedida a título provisório pelo INEG, Departamento de Materiais, para medir expansões no reactor.

O reactor-dilatómetro foi encomendado, recebido e testado com uma reacção expansiva, devendo as restantes partes (como banho termostadado, equipamento de monitoramento), ser definidas no programa de utilização do reactor.

## **4. Resultados obtidos**

### **4.1. Revisão bibliográfica sobre RAS e modelos cinéticos usados**

A transformação expansiva designada por RAS inclui:

- várias reacções químicas (ataque alcalino de ligações silanol e siloxano, neutralização, dissolução, precipitação de gel alcalino e alcali-cálcico, adsorção de iões),
- transformações de natureza física, como absorção de iões e água, micro e macrofissuração de agregados e pasta cimentícia, exsudação de gel e lixiviação de iões alcalinos.

A expansão decorre da reacção por mecanismo sobre o qual não existe consenso, sendo mais citados i) o de aumento de volume do sólido devido a neutralização e a ruptura de pontes siloxano e decorrente fixação de catiões e água formando um gel, e ii) o de precipitação da sílica dissolvida como um gel alcali-cálcico, higroscópico.

Em qualquer dos casos é referida a expansão do gel por absorção de humidade ou até porções de solução intersticial. Dada a afinidade com a humidade, a absorção pode ocorrer a nível do gel ou/e da própria solução intersticial, e causar exsudações e lixiviação.

Os factores principais comumente apontados são :

- a reactividade dos agregados (que depende do tamanho e teor dos grãos reactivos e natureza destes, em especial da sua origem geológica e microestrutura, instabilidade termodinâmica às condições ambientais, deformação da rede por acção mecânica - metamorfização, britagem e moagem - , e cristalinidade, hidratação ou hidroxilação ). A reactividade dos agregados varia muito, mesmo a composições aparentemente idênticas.
- a alcalinidade ( que depende do teor de alcalinos do cimento e da razão água /cimento usada, mas também das contribuições do meio ambiente - ambiente salino, anticongelantes – e, nalguns agregados, da solubilização parcial de alcalinos )
- a humidade (que depende da humidade ambiental mas também da água de mistura residual e do efeito exsicante de partículas de cimento residual, ainda em hidratação, especialmente para razões de água/cimento baixas)
- a temperatura (as transformações são activadas termicamente; a temperatura ambiental e os seus ciclos influem também por via da humidade e de mecanismos de degradação como o gelo / degelo e a formação retardada de etringite ou “DEF” )

- a presença de portlandite,  $\text{Ca(OH)}_2$ , é necessária à expansão, sendo, em ambiente betão, gerada por hidratação dos silicatos de Ca que compõem a maioria do cimento; o seu efeito é atribuído tanto à libertação de  $\text{OH}^-$ , p.e. para substituir diversos aniões, como, do lado do Ca, à precipitação da sílica, enrijecimento do gel alcalino, e adsorção por este gel em permuta por iões alcalinos, promovendo a reacção). Um dos indícios da RAS é o consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$  em torno dos grãos atacados.

Alguns destes factores têm efeitos opostos, levando à formação, por vezes, de *péssimos*, ou *máximos de expansão*, a certos níveis da *alcalinidade*, do *teor e tamanho dos grãos reactivos*, e do *nível de humidade relativa*, o que torna a reacção ainda mais complexa.

A cinética da reacção pode ser mais simples do que o seu mecanismo, modelando apenas o passo mais lento, que para alguns autores é a ruptura de ligações siloxano. Outros referem porém um controle por difusão ou usam o modelo de nucleação e crescimento.

Como em muitos sistemas, diversas variáveis têm sido usadas para caracterizar o seu progresso (consumo de alcalis, sílica dissolvida, transformação de  $\text{Si}$  de  $\text{Q}^4$  em  $\text{Q}^3$ , gel formado, absorção de água, aumento de peso, aumento de volume, aumento de pressão, dilatação linear), em geral por uma variável apenas, de cada vez (Bulteel et al. 1999, 2002 consideram duas). O relacionamento entre variáveis raramente está definido com clareza, e menos ainda as suas relações de anterioridade (por exemplo, na relação entre fissuras, formação de gel e expansão). Na grande maioria dos casos a reacção é estudada para medição daquelas variáveis e, pela sua evolução, caracterização da reactividade.

Alguns modelos clássicos de cinética química adaptam-se a reacções com tempo de indução (Gonzalez et al. 2001), e são aplicados a esta reacção (p.e., Jonhston & Fournier 2000, Pade & Struble 2000). Dados de ensaios acelerados, afectados dum factor de escala (método da curva de desempenho), usam-se em estimativas rápidas (Shon 2008).

Além destes modelos gerais, clássicos, outros surgem no contexto da aplicação de princípios gerais a aspectos parciais da reacção, como os modelos baseados em mecânica de fractura (Capra, Sellier), em considerações termodinâmicas (Larive) e considerações topoquímicas, com ou sem difusão (Furusawa, Bazant, Swito e Xi). Goltermann (94,95) caracterizou as tensões dentro e em torno das partículas geradas por expansões locais, e modelou o processo por mecânica de fractura. Uma generalização à RAS do Método de Maturidade para a resistência do betão foi utilizada por alguns autores (Sarkhar, Shon).

Para além da expansão livre em condições saturantes ou quasi, observada em provetes de pequena dimensão, foram definidos vários efeitos, em geral na forma de coeficientes de correcção, para factores como a humidade relativa, tensões de confinamento de estruturas em expansão, anisotropia da expansão e dimensões da estrutura afectada. Muitos modelos destes situam-se mais na área de modelação de estruturas que na de cinética da reacção.

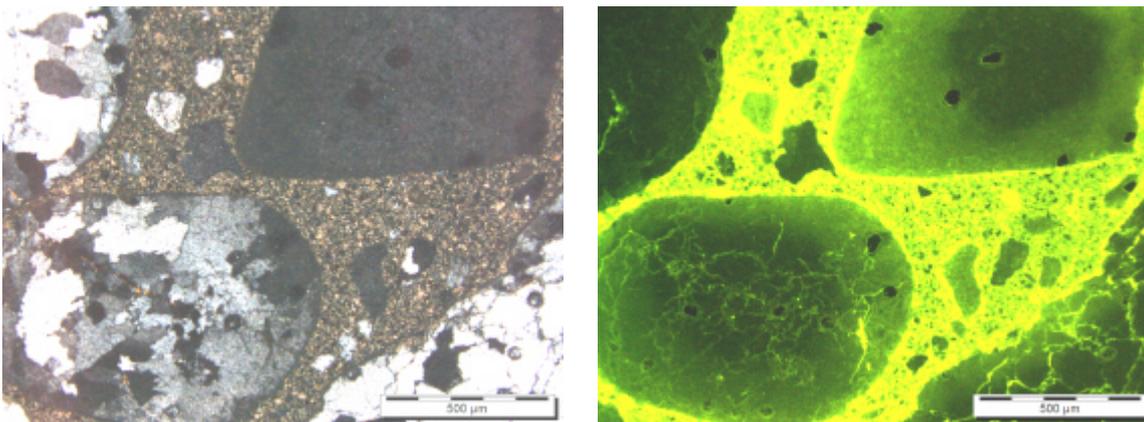
O potencial de RAS, isolada ou associada a outras patologias que ocorrem em condições semelhantes (p.e. a formação diferida de etringite), é uma crescente preocupação, derivada de maior consciência social e ecológica, que pressiona o desenvolvimento da capacidade de previsão dos efeitos e aumento da durabilidade. Maior durabilidade reduz o custo efectivo e o consumo de energia e recursos minerais, questões cada vez mais sensíveis dado o volume de construção de habitação e infraestruturas em betão. Esta gestão mais eficaz de recursos disponíveis depende às vezes de pequenas decisões e custos adicionais.

Da importância económica do controle e previsão da reacção, resulta uma grande abundância de trabalhos, com ou sem abordagem cinética da expansão.

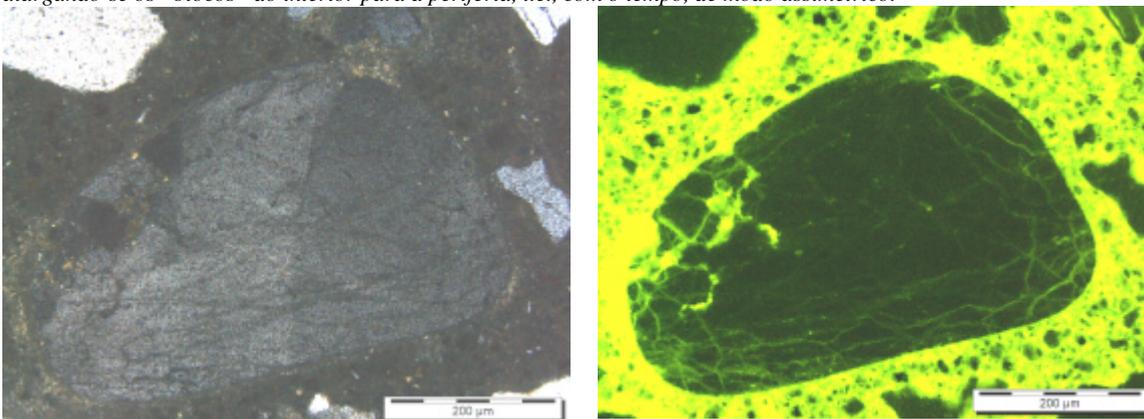
A pesquisa efectuada cobriu grande número, mas ainda assim, apenas uma parte destas referências, esperando-se que sirva, contudo, para elaborar uma lista de referências e um artigo revendo os aspectos mais relevantes deste tema.

#### 4.1.1. Observação de modos de fissuração

A fissuração, tanto a nível macro como micro, é um dos efeitos visíveis da RAS. A nível micro, descrições têm sido efectuada com aspectos por vezes contraditórios.



*Figura 1,2 Vários grãos (seixos), policristalinos excepto o do canto superior direito, monocristalino. Há penetração da resina em vários grãos mono e policristalinos, aparentemente com 2 factores de penetração: as fissuras inter-cristalites, e a distância à periferia (exterior) dos grãos, tanto nos grãos poli como mono cristalinos. O núcleo são é mais evidente a nível do grão que a nível das cristalites. No monocristal a penetração é por frente difusa, alargando-se os “blocos” do interior para a periferia, i.e., com o tempo, de modo assimétrico.*



*Figuras 3, 4 Outro grão, em nicóis quase cruzados (ver texto abaixo); a diferença de tonalidade é gradual, parecendo haver uma única cristalite, talvez com alguma deformação da rede. A fissuração é intracristalite, periférica e com maior penetração (em micro fissuras, dando um tom mais claro à periferia) O interior da cristalite permanece são, sem fissuras, ou de mais difícil impregnação. Há um padrão de orientação das fissuras, orientadas paralelamente á superfície externa e no sentido transversal, aumentando a densidade, especialmente das últimas, junto das zonas com maior curvatura. Este padrão pode sugerir expansão preferencial da parte exterior. (cf Golterman 94,95, Pade e Struble 2000)*

Ao microscópio observa-se a diversidade de situações que ocorrem, particularmente quando os materiais têm variações microestruturais, como as exibidas nas figuras 1 a 4,

que mostram, à esquerda, os grãos, suas cristalites e a pasta cimentícia e à direita, a penetração nas fissuras de resina com substância fluorescente.

A observação com nicóis cruzados permite visualizar as cristalites, mas dificulta a visão da periferia e a interpretação global ao fazer desaparecer fases amorfas e isotropas, em especial a pasta cimentícia; assim, o ângulo entre os nicóis foi diminuído gradualmente de modo a, mantendo o mesmo realce de contraste entre cristalites, permitir ver a pasta cimentícia; esta condição de observação foi designada como “nicóis quase cruzados”.

Embora o modo de fissuração seja relevante para discutir um modelo cinético, assumindo aqui diversas formas, só pode ser caracterizado de maneira global, como média.

#### **4.2. Comparação de diferentes ensaios de reactividade.**

A *noção de reactividade dos agregados* em relação à RAS tem sido formulada de vários modos, referida a diferentes propriedades inerentes aos materiais ou afectadas pela reacção. Algumas referidas são a expansão linear e a volúmica, a pressão de expansão em provete confinado, a velocidade ou extensão de dissolução em meio alcalino, a quantidade de produto (gel) formado ou de alcali consumido, a velocidade de dilatação ou parâmetro equivalente de dado modelo cinético, a alcalinidade mínima necessária para o agregado ter comportamento reactivo, e vários índices mineralógicos e petrográficos.

Destas propriedades, uma das que melhor traduz o efeito expansivo é a *dilatação linear de provetes de argamassa ou betão*. Dos ensaios correntes para medir este efeito, foram seleccionados os ensaios *NF P18 -590, ASTM C 1260, e ASTM C 1293, para comparação directa*; foi possível obter dados consistentes para vários tipos de agregados, para os dois primeiros e o *ASTM C 227*.

**4.2.1.** A comparação foi *feita inicialmente com os critérios dos próprios ensaios de reactividade, e comentários* sobre os mesmos por autores de reconhecida autoridade [Grattan-Bellew 83, 89, 97, Thomas 2006]. Para *relacionamento de propriedades*, usaram-se *correlações e leis existentes obtidas da literatura, e observações críticas* sobre os ensaios sugerindo diferentes deformações críticas, concentração de alcalis, e pequenas mudanças de procedimento, como o não uso de absorvente, nos ensaios C 1293 e C 227.

Dos critérios de reactividade (confirmado com dados dos ensaios), assumiu-se que em agregados marginalmente reactivos a velocidade de dilatação linear é constante.

De vários estudos e modelos, supôs-se a reacção de primeira ordem em relação ao teor de OH<sup>-</sup>, dado pelo teor da solução alcalina de imersão (ASTM C 1260) ou estimado a partir da composição do cimento pela correlação empírica de Helmut et al. 1993:

$$[\text{OH}^-], \text{ mol/L} = 0.339 \text{ Na}_2\text{O} \% / (\text{a/c}) + 0.022 \pm 0.06, \text{ onde a/c} = \text{razão água/cimento},$$

Esta aproximação foi seguida para os ensaios ASTM C 1293 ou C 227, e NF P18-590; neste último, apesar de imerso, considerou-se que, sendo o tempo muito curto, apenas as interacções dentro do betão seria relevante – há lixiviação, mas a sua extensão, não quantificada, foi desprezada, face ao curto tempo de ensaio.

Havendo consistência cinética, a dependência da temperatura, para uma mesma reacção, exprimir-se-ia de modo linear em diagrama de Arrhenius, representação do inverso da velocidade em função do inverso da temperatura absoluta. *A possibilidade desta representação foi assumida como critério de consistência cinética.*

Sendo porém a velocidade suposta constante, o inverso da velocidade é dado pelo tempo equivalente a que se atingiria, a esse ritmo, uma mesma deformação. Embora o diagrama de Arrhenius se refira a velocidade de reacção, a representação em termos de tempo equivalente a uma deformação fixa pareceu mais adequada por serem deformações e tempos as grandezas fixadas pelas normas, a diferentes alcalinidades e temperaturas, no quadro dum trabalho envolvendo a noção de vida útil (alguns autores usam de modo semelhante, a deformação a tempo fixo, ou outras propriedades).

Para comparação dos ensaios, os tempos equivalentes têm de se referir a condições idênticas, padrão ou “standard”, arbitradas como a concentração 1M, e deformação 0.1%.

A velocidade experimental  $v_e = d_e/t_e$ , neste caso é dada pelos valores críticos, e sendo proporcional à concentração do ensaio  $C_e$ , pode ser corrigida para o efeito da concentração, para o valor da concentração padrão,  $C_s$  :

$$v_s = v_e (C_s/C_e) = d_e/t_e (C_s/C_e).$$

A correcção do efeito da deformação para as condições standard usa a constância da velocidade nessas condições

$$v_s = d_s/t_s, \text{ donde } d_s/t_s = d_e/t_e (C_s/C_e), \text{ ou seja}$$

$$t_s = t_e (C_e/C_s) (d_s/d_e),$$

Das condições experimentais dos ensaios, estimaram-se os valores de tempo equivalente:

<i>O subscrito “e” designa experimental ou ensaio; “s” designa padrão</i>	ASTM C <b>227</b>	ASTM C <b>1293</b>	ASTM C <b>1260</b>	NF P 18 <b>590</b>	
$d_e$ , %	0.1	0.04	0.1- 0.2***	0.15	
$t_e$ , dias ou horas	181 d	365 d	14 d	5.25 h	
$C_e$ , M, solução ou			1 M	1.786 (estim.)	
<i>Da eqn Helmut et al 93, com Na2Oeq, %</i>	a/c = 0.5	a/c=0.45		a/c=0.5	
	<b>0.89</b>	1.25	<b>1.01</b> **	4	
<b>Tempo equivalente*, dias</b>	<b>115</b>	<b>162</b>	<b>714</b>	<b>14 - 7</b>	<b>0.39</b>

\*Equivalente, nas condições indicadas, a 1M e a 0.1% deformação; para materiais não reactivos, valores mais baixos, a 0.05%, ou inferiores, os tempos equivalentes aqui indicados devem ser corrigidos uma base proporcional.

\*\*Segundo a norma o cimento a usar deve ter 1.25% Na2Oeq; Thomas 2006 refere contudo que há ca 35% de perdas por lixiviação; assumindo um modelo de 1ª ordem obtém-se um valor final de 0.81 e médio ao longo do ensaio de 1.01%.

\*\*\* A definição de não reactivo usa o limite inferior; a de reactivo usa o superior; na zona intermédia ocorrem agregados inócuos e reactivos, e o ensaio é continuado até os 28 dias; se a deformação for maior que 0.2, o agregado considera-se potencialmente reactivo, e de reactividade duvidosa em caso contrário. Esta classificação, considerada muito rigorosa, pode conduzir a falsos positivos. Por outro lado, a norma original alerta para que em gneisses graníticos e metabasaltos pode ocorrer expansão inferior a 0.1% e comportamento reactivo no terreno. A correspondente norma canadiana usa um único valor critico, a 0.15, e apenas obriga a confirmação pelo ensaio de prisma de betão.

Os tempos equivalentes assim obtidos *alinham-se em diagrama de Arrhenius, com elevada correlação* (ver figura 5), para os ensaios *NF P18-590, ASTM C 1260, e ASTM C 1293*. A correcção deste efeito não foi efectuada para o ensaio C 227, por não haver

referências quantificando o efeito de lixiviação, ainda que aproximadamente, e foi desprezada para o ensaio 590, dada a curta duração deste.

O ponto do ensaio *ASTM C 227*, face ao *C 1293*, está para dentro do campo reactivo.

O *alinhamento óptimo*, mostrado na figura 5, foi obtido para um valor crítico único do ensaio *C 1260* de 0.11 ao fim de 14 dias, com o tempo equivalente de 12.7 dias.

Estes resultados aproximam-se de diversos comentários comparativos entre estes ensaios, segundo perspectivas diferentes, a que esta abordagem cinética dá uma certa unidade.

Contudo, o actual conhecimento apenas permite estimativas aproximadas pelo que *os resultados obtidos devem ser*

*considerados preliminares, faltando incluir ou melhorar a influência, não ou mal quantificada, de outros factores de relevância reconhecida*, como o efeito da lixiviação, e melhorar a quantificação do efeito de parâmetros como a alcalinidade e a humidade.

**4.2.2.** A esta concordância observada a nível dos critérios dos ensaios *deveria corresponder, para os agregados criticamente ou quasi reactivos, idêntico comportamento.*

Trataram-se dados de 3 ensaios ( *NF P18-590*, *ASTM C 1260* e *ASTM C 227*) efectuados no LNEC ( Santos Silva 2005), cobrindo vários tipos e propriedades de agregado (5 areias, 5 calcáreos, 4 granitos, 2 quartzitos e um xisto); no caso do ensaio *C 227*, usou-se cimento com 0.9%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , sem outras alterações à norma. O tratamento mostrou que:

- *se mantém o relacionamento cinético entre os resultados dos ensaios, pelo menos para uma faixa de reactividade próxima da zona quasi reactiva* (e nalguns casos mesmo fora dela); nesta faixa a expansão observada é quase linear em relação ao tempo, conforme o assumido a partir dos critérios dos ensaios,

- os alinhamentos obtidos eram em regra sensivelmente paralelos aos obtidos para os critérios (aspecto a pesquisar, que pode sugerir forma de expansão idêntica ou proporcional em todos os agregados testados).

- a posição no diagrama dos resultados do ensaio *ASTM C 227*, modificado no teor de alcalis como mencionado, coincide com a prevista para o ensaio *C 1293*, corrigido para a lixiviação (de esperar, dado que o diagrama de Arrhenius se aplica a velocidades de reacção).

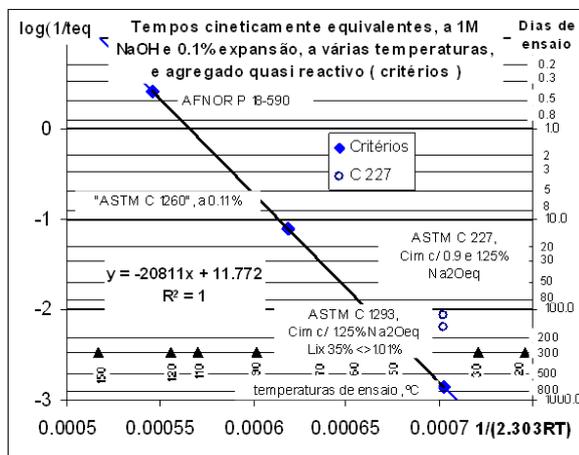


Figura 5 Relacionamento por pressupostos cinéticos dos ensaios *ASTM C 1260* e *1293* e *NF P18-590*. O ensaio *ASTM C 227* (sem correcção de lixiviação) cai no campo reactivo

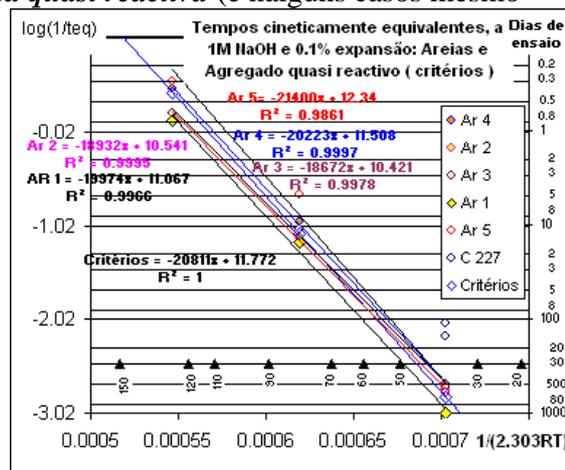


Figura 6 Relacionamento dos dados de vários ensaios de areias com diferente reactividade

A figura 6 mostra esse comportamento para Areias, sendo no essencial idêntico ao mostrado por Calcáreos, Quartzitos e Xisto ensaiados. Nos Granitos ensaiados, o ensaio C 227 dá deformação mais elevada, o que pode ser efeito da solubilização de alcalinos, conhecido para este tipo de agregados. Para os calcáreos menos reactivos, o erro relativo da medição da deformação é muito grande, e o tratamento dá resultados irregulares.

#### **4.3. Utilização de ensaios de expansão de provetes para modelação cinética e determinação da vida útil, usando critérios cinéticos globais.**

Foram usados dados de ensaios de expansão efectuados no LNEC, a várias temperaturas (80, 70, 60 50, e *ca* 38°C) com a montagem do ensaio de reactividade ASTM C 1260.

Tentou-se modelar a expansão, visando prever quando a reacção atinge deformações significativas (o que permite ignorar o comportamento a valores baixos da expansão). O nível de deformação significativo depende da aplicação, tendo sido tomado como referência o nível de 0.04%, a que se considera serem visíveis as fissuras. Valores abaixo de 0.02 são referidos por Scrivener 2010 como podendo ser relevantes, enquanto que obras de recuperação foram decididas e efectuadas a níveis de 0.2% (Miyagawa 2006). Em todo o caso, uma vez confirmado o aparecimento da RAS, o seu progresso é inevitável, e há que tomar medidas para moderar a velocidade ou reparar danos, pelo que o nível de 0.04% parece sempre defensável, como referência pelo menos.

Dos modelos pre-seleccionados, *de nucleação e crescimento e difusão com tempo de indução*, qualquer deles considerado em trabalhos publicados, foi seleccionado o de difusão; para o primeiro modelo, Jonhston e Fournier 2000 indicam uma dependência do expoente em relação à alcalinidade do meio, definida de modo insuficiente para poder ser incluída num modelo em que a alcalinidade varie com as condições de cada caso.

Com o *modelo de difusão com tempo de indução* inicial, um modelo clássico de reacções com tempo de indução, apesar de se introduzir uma descontinuidade, se limitar a precisão do ajuste na região inicial (onde a RAS não ocorre de modo alarmante), e se assume alcalinidade constante (há m grande excesso de alcalis no banho), notou-se que:

i) o *ajustamento aos dados de curvas a várias temperaturas era bastante bom apenas se ignorados os pontos iniciais* (de esperar, já que o modelo dá expansão nula para tempos anteriores ao tempo de indução). Foi ajustada inicialmente uma dependência linear entre tempo e o quadrado da expansão, de difusão com interface plana, referida na literatura, para os dados restantes segundo a expressão  $t - t_{ind} = C (\Delta x)^2$ .

ii) a *constante de reacção e o inverso do tempo de indução dados pelo método anterior mostravam uma linearidade com excelente correlação, em diagrama de Arrhenius*, o que permitia modelar esses parâmetros cinéticos em função da temperatura, o que foi feito com os dados das 4 curvas a temperatura mais elevadas ( 80, 70, 60 e 50°C).

iii) a projecção ( extrapolação) dos parâmetros cinéticos usando os diagramas de Arrhenius referidos, *para a temperatura mais baixa (ca 38°C), dava porém uma previsão não compatível com os dados experimentais* obtidos.

iv) face a esta discordância, procurou-se adaptar o modelo anterior considerando *as partículas com forma esférica*.

No caso da esfera, o reagente no fluido ataca o sólido apenas na parte mais activa do material, em torno de centros activos ou regiões activadas, como deslocamentos, poros e fissuras e outros, formando poros e fissuras que contraem o núcleo são (por vezes, a parte residual é designada como cinza e é inerte - aqui talvez não seja completamente inerte, mas reaja mais devagar). A parte atacada forma assim uma concha esférica que aumenta de espessura com o tempo. Nalguns casos, é mesmo descrita **como uma orla; noutros, como uma zona mais fissurada** (figuras 2 e 4); em todos os casos é uma **zona onde se detecta aumento de K, Na ou Ca, e por vezes, redução do Si**.

O modelo assume uma interface concha esférica/núcleo são em que este se retrai (modelo de núcleo são em contracção ou “Unreacted Shrinking Core”). À expressão clássica para **controle difusional numa partícula esférica** [Levenspiel 1972, Sohn 2003] foi dada **uma forma relacionável com a expansão, mais adequada à situação actual**:

$$t - tind = r_B R^2 / (6bD_e C_A) (\Delta r/R)^2 [1 - (2/3)(\Delta r/R)], \quad \text{em que}$$

$r_B$  é a densidade de reagente sólido,  $R$  é o raio inicial da partícula,  $b$  é a razão entre moles de reagente sólido e fluido,  $D_e$  é a difusividade efectiva (igual à difusividade em espaço livre, multiplicada pela porosidade da concha esférica e dividida pela tortuosidade), e  $C_A$  é a concentração do reagente no fluido. O valor de  $R$  pode eliminar-se excepto no último parêntesis; se  $R$  cresce, a expressão tende para a da interface plana. O modelo formulou-se para sólido não poroso cercado de fluido; o caso presente, supondo a pasta cimentícia com porosidade muito maior que a do agregado, aproxima-se dessa situação.

A profundidade de ataque  $Dr$ , relaciona-se por  $Dr/R = [1 - (1 - X)^{1/3}]$ , em que  $X$ , extensão, progresso ou conversão da reacção, é a fracção de reagente sólido convertido. Assume-se que na reacção, pelo menos a princípio, apenas intervém material nos centros activos ou vizinhança, processo este que define a zona atacada ( para uma morfologia de orlas, fromadas de material não interveniente ; noutras morfologias a relação é menos directa ).

Sendo  $k$  a constante de proporcionalidade entre expansão do provete e a profundidade de ataque pela reacção nas partículas reactivas,  $\Delta r$  ou  $\Delta x$ ,  $k \cdot e = \Delta r/R$ , com a deformação a englobar o efeito de transmissão da partícula reactiva ao provete, e o efeito de aumento de volume a nível de cada partícula, devido ao progresso da reacção e transformações associadas (químicas, microestruturais e físicas), obtemos as expressões finais

$$t = tind + C (\Delta x)^2 = tind + C (k \cdot e)^2, \quad \text{em partículas planas, e}$$

$$t = tind + C' (\Delta r/R)^2 (1 - 2/3 \Delta r/R) = tind + C' (k \cdot e)^2 (1 - 2/3 k \cdot e), \quad \text{em partículas esféricas}$$

As constantes  $C$ ,  $C'$  e  $tind$ , diferentes a cada isotérmica, são estimadas por ajustamento por mínimos quadrados, a cada isotérmica. Os valores obtidos são por sua vez correlacionadas com o inverso da temperatura absoluta, e modeladas dos diagramas de Arrhenius. O parâmetro  $k$  é ajustado depois, directamente aos pontos; o valor obtido neste caso foi de  $k=136$ . Este valor globaliza vários efeitos, como a expansão local primária, a concentração de centros activos na concha esférica, a concentração de partículas activas, a transmissão da expansão local para a concha e desta para a partícula e para o provete.

As relações de proporcionalidade,  $C$  ou  $C'$ , à excepção do último parêntesis, ficam absorvidas no ajustamento aos dados experimentais. A figura 7 permite visualizar o efeito

desta modificação, mostrando o ensaio a *ca* 38°C inicial e a sua repetição, a 37.2°C, como referido abaixo, em v) e vi).

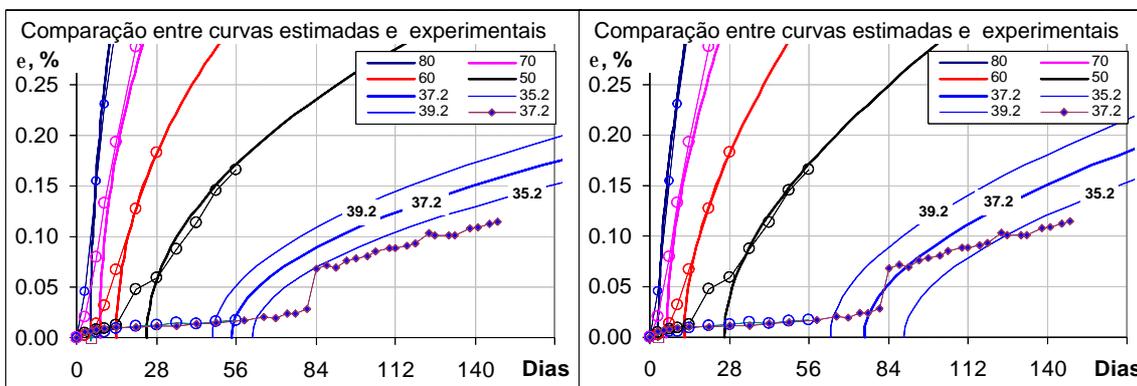


Figura 7 Comparação entre valores experimentais e estimados por ajustamento com simetria plana (à esquerda) e esférica (à direita). Os valores da curva a *ca* 38 °C, ensaio inicial (círculos), são incompatíveis na figura da esquerda. Os losangos a cheio mostram o ensaio repetido, a temperatura determinada, mais exactamente, como de 37.2 °C.

O resultado **melhorou de modo significativo**, dando melhores coeficientes de correlação e margens de erro nas projecções. A margem de erro é sempre grande, porém, pois o erro estatístico é caracterizado como desvio dum logaritmo de expoentes, pelo que de aditivo, inicial, passa a ser um factor ao aplicar antilogaritmos. O número de pontos considerado para modelar as expressões, e a sua escolha, podem também influenciar os resultados.

v) Os dados iniciais a 38°C, até níveis não significativos, só permitem concluir **não serem incompatíveis com o modelo proposto**, mas não mostram haver **compatibilidade**.

vi) Porém, face às perspectivas favoráveis, **seria de repetir o ensaio por um prazo mais longo** para esclarecer esta compatibilidade do modelo com os resultados. O ensaio, por dificuldades na recolha de amostra com as mesmas características e diversos problemas organizativos, só se iniciou em fim de Outubro de 2009, sendo efectuado pelo LNEC.

vii) A expansão iniciou-se **de imediato** mas lentamente, como anteriormente, e atingiu nível significativo, com pequeno desvio, ao **valor previsto pelo modelo para o tempo de indução**, (figuras 7 e 8), **a que mostra uma variação brusca**. A temperatura do ensaio, nominalmente a 38°C, foi medida com mais precisão como 37.2°C, à qual se representa a correspondente curva estimada, ladeada das curvas a temperaturas com incrementos de +/-1 e -2°C. A forte influência da temperatura justifica a necessidade de maior precisão na leitura.

A curva, média de 3 provetes, sugere na figura 8 precisão de medida da dilatação mais elevada do que a real, que é afectada por vários factores de ordem objectiva e subjectiva.

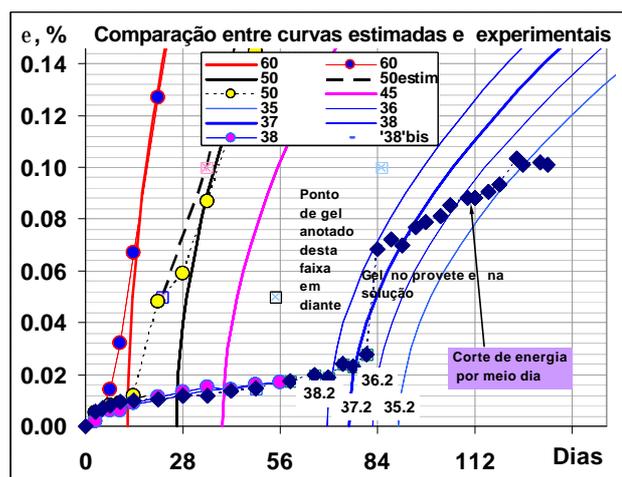


Figura 8 Comparação da expansão experimental com a dada pelo modelo proposto, detalhando melhor o período pré-fissuração.

Notar na figura 8 um desvio a 37°C da posição da idade a 0.04%, usual indicador de fissuração visível e que, nas outras curvas, está um pouco abaixo do tempo de indução.

viii) Até 12 Março de 2010, a expansão, (ver figura 8), exhibe no período pré-fissuração um regime inicial até 0.012%, de curvatura para baixo, seguido de expansão acelerada, entre 0.012 e 0.028%, e termina com uma expansão brusca (assumida como fissuração, mas que não se conseguiu observar, talvez por rugosidade da amostra); a expansão depois é aproximadamente linear, *modo que difere do da expansão prevista pelo modelo*.

ix) O modelo agora proposto ignora a expansão antes da “fissuração”, limitando-se a tentar prever a ocorrência desta, de acordo com os objectivos iniciais. A interpretação e modelação deste período pré “fissuração” poderiam ajudar a entender os processos e a simular o desenvolvimento da RAS inicial em estruturas (p.e. para barragens, segundo Scrivener 2010, a zona de expansões até 0.02% deve ser modelada).

A restrição do modelo, neste contexto, à expansão antes da “fissuração” não é favorável nem a este, nem aos outros modelos considerados. Os modelos sigmoidais lidam mal com a curvatura inicial para baixo, que domina toda a fase inicial, bem demarcada a 50 e 38°C. Um modelo de *difusão sem tempo de indução* poderia considerar-se no futuro, talvez se modificado para acomodar o efeito da micro-fissuração sobre a permeabilidade. Mas o método de leitura deve ser melhorado antes de se aprofundar este aspecto.

x) O modelo foi tentativamente aplicado ao caso de *RAS numa travessa de caminho de ferro* que, estando em ambiente coberto (Santos Silva et al. 2008), permite usar dados meteorológicos gerais de temperatura e humidade, no período antes de se detectar a RAS.

A *comparação (figura 9) mostra ser a previsão consistente com as observações* no terreno, mas as grandes margens de erro do tratamento estatístico e dos dados ambientais,

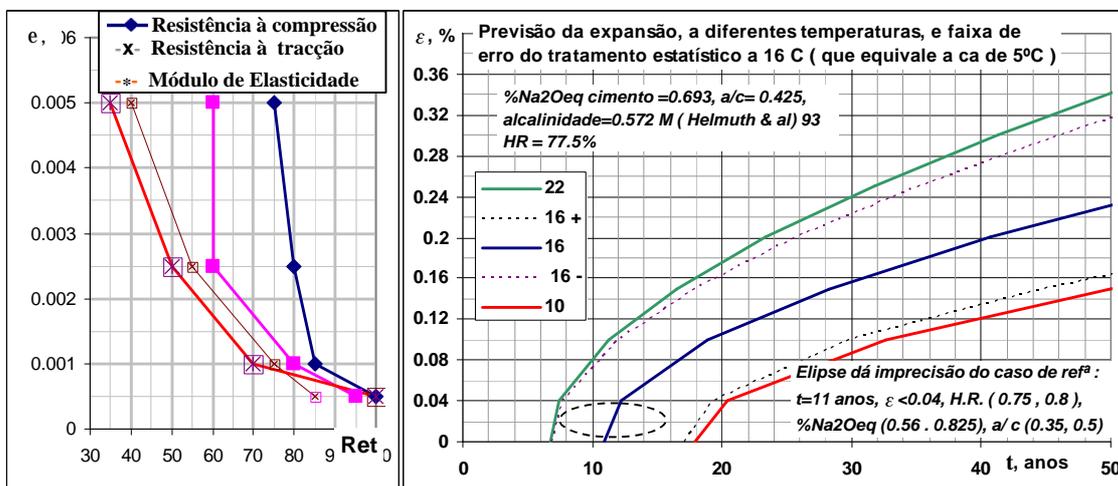


Figura 9- Retenção de propriedades a vários níveis de expansão pela RAS (Daly 99) e comparação da previsão com caso da travessa com RAS incipiente citada em Santos Silva et al. 2008

não referentes a local específico, não permitem considerar o modelo validado. Na aplicação a betões reais seria conveniente adaptá-lo ao consumo de alcali (que deixa de estar em excesso, como nos actuais ensaios com provete imerso), à constante de proporcionalidade entre extensão da reacção e expansão, e à granulometria do agregado. Estes aspectos podem requerer ensaios adicionais não considerados agora. O mérito

principal desta comparação foi mostrar como estruturar a influência de diversos factores que influenciam a dilatação, indicar áreas a melhorar.

#### **4.4. Projecto, montagem e ensaio dum reactor-dilatómetro.**

Foi projectado um reactor-dilatómetro para medir variações de volume e peso dum sólido imerso, adaptando um modelo descrito em estudo recente (Shon 2008); este autor havia adaptado para medição de variações de volume um aparelho para medir coeficientes de dilatação térmica.

A adaptação visou alterar o sistema de detecção primária das variações de nível (naquela referência baseado num LVDT assente numa bóia flutuando na torre central), por se ter verificado ser muito difícil a aquisição de equipamento igual ou equivalente, em que se possa desprezar o atrito de deslizamento da haste, sem afectar a sensibilidade.

Assim, optou-se por medir directamente a própria impulsão sobre uma haste oca (Shon 2008 media a posição da bóia), usando uma balança digital, que poderia ainda acompanhar mudanças de peso aparente do agregado imerso. As leituras poderiam ser adquiridas por um micro computador, em ciclo de periodicidade definida pelo operador

Esta alteração foi estudada e simulada em EXCEL, concluindo-se bastar usar uma balança de 1 mg de precisão para se obter sensibilidade equivalente. A capacidade da balança poderia ser ajustada à variação do peso durante o ensaio usando um sistema de contrapesos. Confirmou-se a possibilidade prática desta modificação numa balança amavelmente cedida pelo LNEG para esse efeito, elaborando-se o programa adequado.

Após discussão e melhoramento do projecto, este foi usado para encomendar a **construção dum aparelho ( ver figuras 10 e 11)**, o qual foi recebido, verificadas as alterações ao projecto requeridas pela construção, e testado para confirmar a sensibilidade possível de obter.

**A montagem completa para testar a RAS não foi efectuada**, dependendo de adquirir uma série de material auxiliar de medida e controle, banho termostatado, etc.

Assim, os ensaios efectuaram-se com **a hidratação do cimento**, cujo conjunto de reacções implica variação de volume e de peso, em condições aproximadamente isotérmicas (massa da amostra muito menor que a da água dentro de reactor)

Os ensaios efectuados visaram essencialmente ensaiar e corrigir a montagem face aos resultados, e decorreram com as etapas seguintes :

- **comunicação entre micro e balança** e inclusão do respectivos comandos num programa de aquisição de dados, várias vezes aperfeiçoado ao longo do processo
- **leitura directa de variação de peso**, da velocidade de evaporação de água num recipiente ( ensaio do sistema em ensaios prolongados, da estabilidade do sistema )
- **leitura com o sistema de travessão e contrapesos** ( estes, introduzidos para permitir leitura de variações de massa envolvendo quantidades de agregado muito superiores à



- **colocação da amostra de betão fresco no reactor**, usando água fervida, arrefecida e filtrada; e verificação do sistema de medida e calibração das mesmas variações

- **ensaio de medição de variação de volume** com uma amostra de betão, em forma de disco com *ca* 1 cm de espessura, colocada em recipiente de plástico, recém preparada e imersa cuidadosamente no reactor cheio até meio, fechado e preenchido lentamente por sifão com água fervida e filtrada.

A figura 13 mostra o resultado obtido em termos do valor peso aparente medido directamente (o valor inicial depende do contrapeso e sua posição).

A subida a cerca de 1300 min corresponde a aquecimento devido a incidência (por baixo da bancada) de luz solar razante, e ilustra a sensibilidade das leituras e o cuidado a ter no isolamento do ambiente que envolve o aparelho.

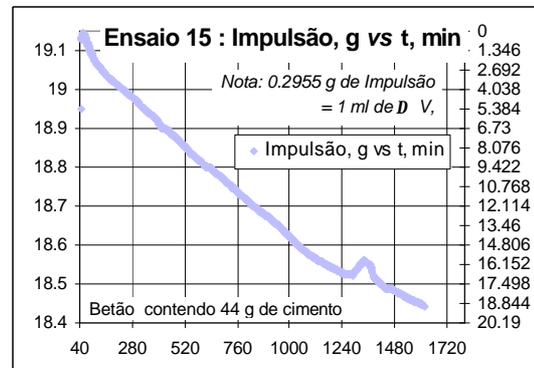
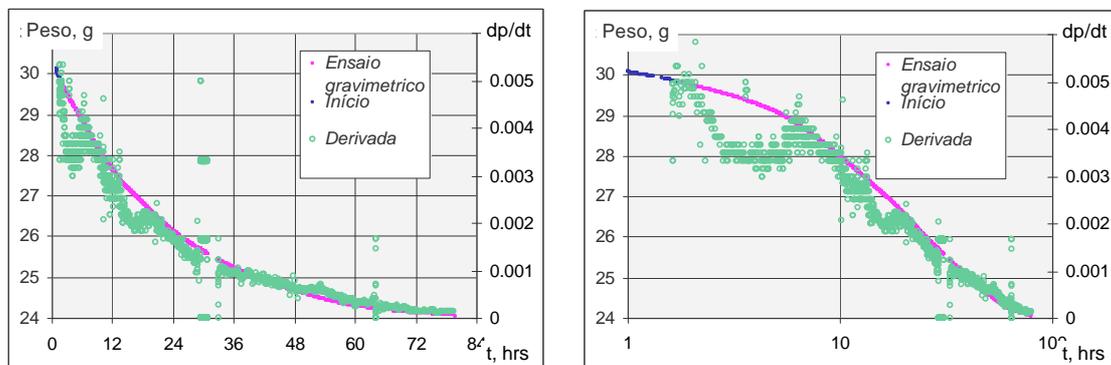


Figura 13 Variação de peso aparente do impulsor com a variação de volume decorrente da reacção

. - **ensaio de medição da variação de peso aparente**, segundo procedimento em tudo semelhante ao anterior, sem impulsor, e apenas adquirindo o valor dado pela balança. Neste ensaio haveria que adicionar a correcção para o aumento de volume e a decorrente variação de impulsão sobre o fio suspensor cuja secção é muito inferior à do impulsor.

As figuras 14 e 15 mostram a evolução do peso aparente e da respectiva derivada com o tempo de ensaio; em escala linear (à esquerda) e logarítmica (à direita). A evolução da derivada, em escala logarítmica, pode indiciar diferentes etapas da reacção



Figuras 14 e 15 Peso aparente e a respectiva derivada temporal vs tempo; tempo em escala linear (à esquerda) e logarítmica (à direita)

## 5. Balanço e sugestões para trabalho futuro

Algumas conclusões e comentários sobre os procedimentos, de interesse para o futuro.

### 5.1. Relacionamento entre normas.

5.1.1. O trabalho mostrou que pode haver um relacionamento cinético consistente entre ensaios de expansão NF P18-590, ASTM C 1260, ASTM C 1293 e ASTM C 227,

abrindo uma gama de temperaturas de 38 a 127 °C, em várias condições de alcalinidade, estimada da composição do cimento pela expressão empírica de Helmut et al. 1993.

5.1.3. O relacionamento cinético referiu-se a agregados hipotéticos, assumidos com reactividade próxima da crítica segundo os critérios adoptados para classificação do agregado como reactivo, para cada um daqueles ensaios, à excepção do ASTM C 227.

5.1.2. Relacionamento muito semelhante foi observado para os resultados de ensaios de diversos tipos de agregados ( 5 areias, 3 calcários, 2 quartzitos e um xisto) testados pelos ensaios NF P18-590, ASTM C 1260 e ASTM C 227, com reactividade quasi crítica ou pouco afastada. Granitos deram um comportamento algo diferente. Dois calcários muito pouco reactivos deram resultados incoerentes, talvez por o erro relativo na medição das expansões ser muito elevado.

5.1.4. Estes resultados concordam com diversos comentários publicados de comparação entre aqueles ensaios.

5.1.5. Estes resultados podem ser continuados melhorando a quantificação das relações entre teor de alcalinos do cimento e basicidade da solução intersticial, e melhor quantificação dos efeitos da humidade, incluindo o efeito derivado da lixiviação.

5.1.6. Interessaria completar as conclusões com resultados de ensaios eventualmente existentes para outros tipos de agregado, níveis de alcalinidade e humidade, reduzidos ao estado de referência usado e verificando o seu posicionamento no diagrama de Arrhenius de referência, em relação ao limite de reactividade.

5.1.7. A inclusão doutros ensaios, nomeadamente o AAR-4, a 60 °C e 90 dias, no mesmo diagrama poderá talvez ser estudada, revendo a informação existente sobre o aspecto de lixiviação na expansão. Neste sentido, o estudo de ensaios modificados em condições estabilizantes, p.e., a HR controlada entre, digamos, 95 e 100%, não condensante, poderia ter particular interesse.

Ensaio de autoclave como o NF P18 588, deveriam também incluir-se na comparação incluindo alguma quantificação / modelação do efeito de lixiviação, eventualmente alargada para os diversos ensaios.

## **5.2. Modelação de dados experimentais e previsão da vida útil.**

5.2.1. O trabalho mostrou a possibilidade de modelar o efeito da temperatura e da alcalinidade, com um *modelo de difusão com indução, adaptado para simetria esférica*, a ensaios nas condições do ensaio ASTM C 1260, a 80, 70, 60 e 50 °C, para a região onde se inicia a expansão de modo mais significativo (em torno de 0.04%), dando parâmetros cinéticos alinháveis em diagrama de Arrhenius e modeláveis por essa linearidade.

5.2.1.1. O modelo foi estabelecido a alcalinidade constante (dado o largo excesso de alcalis na solução de imersão dos provetes) e generalizado assumindo uma dependência de primeira ordem entre expansão e alcalinidade. O efeito cinético do consumo de alcali nesta região não foi considerado, mas deveria ser estudado, em especial para expansões mais elevadas e em betões não imersos. Este efeito pode determinar o fim da expansão.

5.2.2. Há compatibilidade com a previsão por este modelo do tempo de indução e os dados experimentais a uma temperatura de *ca* 38°C (a temperatura foi determinada experimentalmente com termómetro de décimas, como 37.2°C). O desenvolvimento posterior da expansão afasta-se contudo do previsto pelo modelo, segundo uma evolução linear que talvez já esteja esboçada a 50°C; esta discordância, especialmente se se verificar a outras temperaturas como a de 45°C, pode mostrar que a questão essencial da modelação ainda não está resolvida de modo satisfatório pelo actual modelo.

5.2.3. O modelo foi ainda comparado com observações no terreno, embora estas últimas dificultadas por insuficiências em alguns dados. Os dados não são inconsistentes, mas as margens de erro tanto do modelo como das condições experimentais consideradas como médias impossibilitam uma avaliação.

O trabalho de comparação com condições no terreno tem interesse por mostrar como a síntese de diversas informações pode ser conjugada para a previsão da vida útil, havendo contudo que melhorar a precisão dos modelos parcelares e parâmetros, propriedades físicas e químicas dos materiais e solução intersticial, cinéticas e ambientais utilizados.

### **5.3. Aplicação do modelo proposto.**

Tal como está, o procedimento proposto para modelar a expansão livre poderá ser aplicado a novos agregados com as seguintes adaptações:

- Começar os ensaios às várias temperaturas, sendo estas medidas efectuadas com rigor ( talvez mesmo incluir um ou dois ensaios abaixo de 38° C). Se possível efectuar leituras de expansões, para as temperaturas mais elevadas, a tempos mais curtos ( 6 horas ? ), até expansões de ca 0.2%
- Assim que haja para as 3 temperaturas mais elevadas, dados com expansões a ca 0.2-0.3 ( mais baixo se o material fôr não reactivo!), (e sem interromper esses ensaios), fazer o tratamento dos dados para essas curvas e ir fazendo projecções para as temperaturas dos outros ensaios, e ir comparando com resultados medidos
- À medida que novas curvas vão atingindo o regime post-indução ou post fissuração, inclui-las no tratamento, diminuindo (provavelmente) margens de erro

Repetir também o procedimento havendo novos pontos das mesmas curvas

- As previsões podem ser assim dadas ao fim de 3 a 4 semanas, como primeira aproximação e ir refinando a estimativa com mais dados e mais curvas, até um resultado satisfatório ser obtido.

5.3.1. Manter a comparação com métodos de previsão semelhantes. Em particular, o método do dilatómetro proposto por Shon 2008 dá estimativas, pela curva de desempenho, em menos tempo, a partir de leituras da velocidade inicial da reacção

5.3.2. Caso se consiga melhorar a previsão das estimativas a partir de temperaturas mais elevadas, a possibilidade de usar ensaios em autoclave na forma de ensaios interrompidas a vários tempos pode ser tentada. Notar que aqui pode haver necessidade de controlar os tempos de aquecimento e arrefecimento, para avaliar a correcção correspondente.

5.3.3. Aplicação probabilística do modelo: modelar condições ambientais e efectuar uma análise de sensibilidade dos parâmetros.

#### **5.4. Comportamento dos agregados a baixas expansões**

5.4.1. Os valores medidos *indicam expansão desde o início*. A curva na região de expansões baixas, tem erro relativo muito maior, e apenas para as temperaturas de 38 e 50 °C, o número de pontos nesta região foi suficiente para a delinear. Para as curvas a estas temperaturas, os resultados mostram curvatura inicial para baixo seguida de período de aceleração e, eventualmente, de expansão brusca que atravessa os níveis de expansão aceites para o aparecimento de fissuras visíveis. A temperaturas mais elevadas, esta etapa decorre antes das primeiras observações a poderem delinear com clareza, e/ou as fases expansivas ocorrem simultaneamente.

5.4.2. Estes factos são consistentes com observações sobre o início do processo de fissuração por vários autores em outros trabalhos, por exemplo com dados sobre agregados de diferentes tipos e pasta cimentícia:

- i) a expansão a níveis baixos tem influência prática no desempenho de estruturas. Por exemplo, Scrivener 2010 refere 0.02% como o nível máximo a que interessa modelar expansões para efeitos sobre barragens.
- ii) Nonat refere o limite de fissuração da pasta cimentícia abaixo de 0.02%, à tracção, que pode estar relacionado com esse limite. E uma vez iniciado o processo de micro-fissuração, a reacção através da difusão acelera com a maior permeabilidade.
- iii) os ensaios mais recentes trabalham com critérios de expansão mais baixos ( ASTM C 1293 a 0.05%, e AAR-4 a 0.03% e até a 0.02% ) o que pressupõe que o carácter da reacção e a reactividade como propriedade global do comportamento do sistema estão de alguma forma já definidos a estes níveis de expansão, abaixo ou mesmo no limiar observado para a micro-fissuração, i.e., na origem da chamada fase de desenvolvimento.

5.4.3 Esta zona é em geral ignorada pelos modelos para a RAS, incluindo o modelo que foi proposto neste trabalho (difusão com tempo de indução aditivo).

A expansão livre tem curvatura inicial para baixo, não compatível com modelos sigmoidais, o que pode implicar portanto erros relativos substanciais no ajustamento de tais modelos a dados nesta região.

A modelação do “tempo de indução” e da cinética da curva de expansão livre na fase já desenvolvida, segundo o modelo agora proposto usa parâmetros abstractos, o tempo de indução nomeadamente, que carece de modelação dos processos subjacentes, em especial os de micro-fissuração e fissuração, e decorrente aumento de permeabilidade e/ou difusividade efectiva.

5.4.4. A observação de amostras nesta fase de expansão é assim indispensável para aprofundar esta questão, abordada já num pequeno número de trabalhos.

As observações podem ser consistentes com uma expansão segundo um modelo de difusão sem tempo de difusão, conduzindo à ocorrência de micro-fissuração, que aceleraria a difusão e decorrente expansão até à fissuração a nível observável.

5.4.5 Propõe-se assim que este comportamento a baixas expansões se esclareça melhor e, se possível, se tente modelar, independentemente do processo expansivo mais complexo que ocorre depois.

5.4.5.1 Para o agregado em estudo, a generalização destas observações para temperaturas mais elevadas é necessária para modelar o correspondente efeito da temperatura. O que pode vir a requerer ciclos de leitura de apenas algumas horas para as temperaturas mais elevadas, com as decorrentes re-adaptações dos procedimentos experimentais. As considerações sobre aumento de precisão das leituras apresentadas no ponto a seguir são também relevantes. Acelerando-se a reacção, é previsível que acima de dada temperatura se deixe de poder demarcar esta etapa “pre-fissuração” do resto da reacção.

5.4.5.2. Com os actuais métodos, um ensaio a 45 °C poderia ainda ser efectuado, e a continuação do ensaio a 37.2°C até se entrar na zona não linear, de modo que dê para caracterizar essa última etapa.

5.4.5.3 A complementar observação/medição de propriedades em diversas fases deste processo torna-se mais importante, devendo incluir diversos tipos de agregados no que respeita à natureza e demais factores de variação de comportamento.

Os parâmetros caracterizando o progresso da reacção, para além da expansão e microestrutura e parâmetros relacionados devem ser incluídos no conjunto de variáveis a acompanhar a evolução

Em particular importa revêr o comportamento de variáveis de caracterização como a micro-fissuração e formação de gel no agregado e na pasta, a difusão de sílica para fora do agregado, a interface de transição, a distribuição de iões, e analisar o efeito nesta etapa inicial de factores em geral atribuídos ao avanço da reacção, como a porosidade, o efeito de péssimo em relação ao tamanho e teor de partículas reactivas.

## **5.5. Melhoria dos ensaios para estudo cinético**

As condições utilizadas seguem disposições de normas estabelecidas para a avaliação de reactividade, mas algumas limitam a precisão dos dados, e poderiam ser adaptadas para estudos cinéticos. Melhoramentos possíveis nos ensaios efectuados (redução de erro, cobertura de zonas com intervalo de amostragem insuficiente, compreensão dos processos / interpretação dos resultados, modelação mais eficaz), são propostos:

- i) Medir a dilatação, estabilizando a leitura do provete em arrefecimento, p.e. isolando os provetes ou arrefecendo-os rapidamente a uma temperatura próxima da ambiental (processo semelhante é usado na norma ASTM C 151).
- ii) Medição rigorosa da temperatura nas estufas e contentores com os provetes imersos, e suas eventuais variações, por registo/data logging. O conjunto dos dados já recolhidos proporciona uma estimativa da energia de activação aparente, que pode usar-se para corrigir o tempo de reacção, obtendo o tempo equivalente à temperatura considerada.
- iii) avaliação periódica da alcalinidade da solução de imersão dos provetes e, eventualmente, de outros componentes.
- iv) para as curvas de expansão a temperaturas mais baixas, poder-se-á melhorar a interpretação do que ocorre nos agregados, por ensaios sequenciais (Wigum 95, Cap 7) interrompidos a certas idades, e observação/ caracterização a essas idades do progresso

da RAS por DRX e MEV, e, eventualmente, outros ensaios de parâmetros a correlacionar com o peso, OH<sup>-</sup> consumido, proporções de Q4/Q3/Q0, velocidade do som, módulo de elasticidade, resistência, etc...

v) Estudar a região de baixas expansões, aumentando a precisão das leituras nas curvas a baixa temperaturas. Para as curvas a temperaturas mais elevadas, seria de ver a possibilidade de realização de ensaios com ciclo de leitura curto, para adensar a curva inicial a expansões abaixo dos 0.04%

vi) Sendo possível obter dados a baixas expansões, para 3 ou mais curvas, tentar modelá-los cineticamente.

### **5.6. Normas: ensaio e proposta de eventuais melhorias, em relação às normas existentes, e relacionamento com algumas das outras normas e critérios.**

As normas não podem ser facilmente alteradas, mesmo que com melhorias testadas, mas o estudo de melhorias desse tipo pode ser proposto, desde que se obtenha fundamentação adequada.

Alguns aspectos que poderiam ser objecto de trabalho visando tais melhorias a ser propostas seriam:

i) Estabilização das condições de medida da dilatação de provetes, aquecidos ou não, especialmente no ensaio ASTM C 1260, mas também nos outros. Já foi referida, e é talvez a causa dos maiores desvios, dada a sensibilidade dos equipamentos usados, a rápida variação da temperatura dos provetes expostos ao ar e a decorrente dificuldade de fixar uma temperatura de medida.

ii) O efeito da HR da câmara de armazenagem nos ensaios ASTM C 227 e semelhantes. O uso de condições saturantes leva a lixiviação dos provetes e consequente perda de alcalis. A fixação da HR a nível elevado, mas não condensante, poderia ser um processo de limitar esse efeito.

iii) Com ensaios a baixas expansões poder-se-ia encurtar sensivelmente a duração.

### **5.7. Base de dados de estudos de agregados (reactivos ou não), face à RAS.**

Para servir de referência para comparação de agregados em estudos de normas e de modelação, faz falta a organização da informação existente, e a colher, numa base de dados sobre casos bem estudados e caracterizados, que possam servir para validar as comparações e modelos, provindo tanto de ensaios de laboratório e de registos e observações no terreno. Os dados de Santos Silva 2005 são um exemplo disso.

5.7.1. A formação duma base de dados e banco de amostras de agregados com história bem documentada de RAS, ou de ensaios ao ar livre ou de desempenho no terreno conhecido como casos afectados por RAS, e usados em barragens (Alto Ceira, Pracana), pontes (VDP, Criz, Régua), travessas de caminho de ferro.

Por história bem documentada, entende-se:

i) registo de dados iniciais de construção e de variação ambiental, e de evolução das deformações encontradas ao longo do tempo.

ii) conhecimento e disponibilidade de agregados iniciais, respectivas propriedades e ensaios efectuados na altura, e eventualmente repetição de alguns (sobretudo para

caracterização da zona de baixas expansões, que parece importante, mas que não deve ter sido coberta por ensaios não orientados para esse objectivo.

iii) possível relacionamento das expansões observadas ao longo do tempo com uma curva de expansão livre.

5.7.2. Para uma base de dados desse tipo, poder-se-ia juntar um estudo em vários pontos do país do efeito ambiental e outros, em betões com agregados de interesse regional e/ou de tipos genéricos comprovadamente sensíveis à RAS. Essa base de dados poderia servir de referência para comportamento dos betões a longo prazo, comparação com novos agregados, estudo de modelos, aferição de normas, etc...

Uma acção deste tipo requiere boa programação inicial dos ensaios, pré-discussão com os executantes, e coordenação por um período longo, idealmente por mais de 10 anos.

### **5.8. Formação retardada da etringite (DEF, RSI).**

Revisão de base dos conceitos e modelos parece necessário. O actual trabalho apenas separou os documentos aparentemente relevantes, mas o aprofundamento do seu conteúdo, mesmo só no que toca às ligações com a RAS é pouco mais do que uma colheita de opiniões nem sempre concordantes, apesar de estarem bem fundamentadas ou documentadas (de referir a este respeito, em especial, Bauer 2001,2006, Stark&Bollman 2002, Shimada 2006, Divet 2001, Brunetaud 2005, os trabalhos de Aguado e coautores, p.e. Araújo et al. 2008, e as revisões deste assunto nas teses de Larive e Wigum).

Como já referido, a modelação da RSI é mais difícil que a da RAS, por haver um ponto em que a reacção é despoletada, muito depois da consolidação do betão. Ainda que o desenvolvimento da expansão total se possa prevêr de modo mais simples, a previsão do tempo de vida útil precisa de estimar o seu início.

Alguns trabalhos têm abordado e modelado esta questão pelo lado da química dos poros, em que alguns aspectos seriam partilhados com a RAS, resultando na sua frequente ocorrência paralela, embora não necessariamente ao mesmo tempo

De passagem, alguns aspectos fundamentais e confirmação de modelos de relacionamentos parcelares podem ser necessários, a nível da química nos poros e modelos de adsorção de aniões e de catiões. Este trabalho pode ser efectuado contudo com profundidade ajustável às necessidades e disponibilidades.

### **5.9 Modelação da RAS e, eventualmente, DEF**

Uma comparação de modelos, e a possível formulação de novos modelos passa pela melhoria da compreensão e modelação dos vários aspectos do sistema betão em condições sensíveis à RAS e talvez da DEF

Seria essencial um apoio experimental para

- observação da RAS ( e DEF) em vários agregados; expansão, MEV, análise do líquido, definição do modelo de fixação de alcalinos.

- melhor entender os processos de micro-fissuração do agregado e/ou pasta vs fragmentação, formação e migração do gel, consumo de portlandite, difusão da sílica para fora do grão e expansão da pasta ou do grão.
- estudar mecanismos e modelação dos efeitos devidos à RAS ; efeitos mensuráveis e como, causalidade ou outras formas de correlação e caracterização; relação com a reactividade, normas/procedimentos de medida e critérios seguidos em cada caso
- estudar a expansão no período pré-“fissuração”, indicado como de importância crescente ( já referido noutro conexto).

Revisão e melhoria de alguns modelos de comportamento parcelar, eventualmente com alguns ensaios comprovativos ou de medição de propriedades, visando modelar transformações parcelares ou relações entre variáveis mais importantes, como:

- a expressão de Helmut, e compatibilização com modelos de alcalinidade como os de Taylor e de Hong e Glasser, da fixação de aniões e catiões pelo sistema betão
- o efeito entre a expansão e o consumo de alcalis, dissolução da sílica, formação e expansão do gel,
- variações de volume no sólido amorfizado e no gel precipitado
- natureza e propriedades das exsudações,
- efeito da humidade ; seu equilíbrio com componentes sólidos e líquido do betão,
- efeito da química dos poros: força iónica, produtos iónicos e constantes de dissociação das bases presentes, e interacção com a portlandite por um lado e os agregados por outro.

Na parte relativa à RAS, englobam-se as reacções de hidratação dos componentes do cimento, as reacções com o agregado e os equilíbrios/interacções com as diversas fases sólidas presentes e a ocorrer, efeitos de precipitação de gel, e o equilíbrio e/ou interacção com o ar e líquido condensante ( lixiviação).

Modelação das reacções no estado sólido do agregado, do CSH, portlandite e outras fases sólidas; pode ser o cerne das dilatações, tanto através da absorção de água pelo gel como pela expansão local por reacção e sua propagação ao resto da partícula e provete, pelo esqueleto de agregado (com fractura, elevação de permeabilidade e aceleração da reacção ).

O relacionamento entre expansão e progresso da reacção dado pelo consumo de alcali ou volume de gel formado tem ainda de ser modelado de modo conveniente.

Universidade do Minho, 15 de Maio de 2010



## Referências citadas neste relatório

- Araújo, G S, Chinchón, S, Aguado, A, “Evaluation of the behavior of concrete gravity dams suffering from internal sulfate attack”, IBRACON Structures and Materials Journal, Vol.1, Nº1,(March, 2008), p. 84 - 112 ; e referências deste artigo de síntese
- Bazant, Zdenek P, Murphy, Walter P, and Steffens,Alexander, “Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete”, Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 3, March 2000, Pp 419-428
- Bauer, S Cornell, B, Figurski, D, Ley, T, Miralles, J, and Dr. Folliard, K, “Alkali-Silica Reaction and Delayed Ettringite Formation in Concrete: A Literature Review”, Report No. FHWA/TX-06/0-4085-1, Center for Transportation Research, The University of Texas at Austin, 3208 Red River, Suite 200, Austin, TX 78705-2650, July 2001, Rev. Feb 2006
- Brunetaud, Xavier, “Étude de l’influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l’amplitude de la réaction sulfatique interne du béton”, Thèse por l’ontention du Grade de Docteur, École Centrale des Arts et Manufactures “École Centrale de Paris”, 2005
- Bulteel, D; Garcia-Diaz E; Siwak, J M; Vernet, C; Zanni, H, “Alkali-aggregate reaction: A kinetic study” , Congrès Infrastructure regeneration and rehabilitation improving the quality of life through better construction : a vision for the next millennium : ( Sheffield, 28 June — 2 July 1999 ), pp. 1041-1050
- Bulteel D., Garcia-Diaz E., Vernet C., Zanni H., “Alkali-silica reaction - A method to quantify the reaction degree”, Cement and Concrete Research, Volume 32, Number 8, August 2002 , pp. 1199-1206(8)
- Bulteel, D, Rafai, N, Degrugilliers, P, Garcia-Diaz, E, “Petrography study on altered flint aggregate by alkali-silica reaction ”, Materials Characterization 53 (2004) 141– 154
- Capra B.; Bournazel J-P, “Modeling of Induced Mechanical Effects of Alkali-Aggregate Reactions“, Cement and Concrete Research, Volume 28, Number 2, February 1998 , pp. 251-260(10)
- Capra, Bruno and Sellier, Alain , “Orthotropic modelling of alkali-aggregate reaction in concrete structures: numerical simulations”, Mechanics of Materials, Volume 35 (2003), pp 817–830
- Daly, Albert F, “Modelling of deterioration in bridges 1st draft”, Transport Research Laboratory, BRIME PL97-2220, 1999
- Davies, G and Oberholster, R E, “The effect of different outdoor exposure conditions on the expansion due to alkali silica-reaction” 8<sup>th</sup> ICAAR, 1989, Kyoto, pp 623-8
- Divet, Loïc, “Les réactions sulfatiques internes au béton: contribution à létude des mécanismes de la formation différée de l’ettringite”, Études et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées”, LCPC, 2001
- Furusawa, Y, Ohga, H, Uomoto, T, An analytical study concerning prediction ofconcrete expansion due to alkali silica reaction, Procc Conf. on Durability of Concrete, Nice, Arles, 1994, SP 145-40- pp 757-779
- Garcia-Diaz, E, Riche, J, Bulteel, D, Vernet, C, “Mechanism of damage for the alkali-silica reaction”, Cement and Concrete Research 36 (2006) 395 – 400
- Garcia-Diaz, E, Bulteel, D, Comby, I, Bernard, F, “Un Mecanisme d’Endommagement Multi-Echelle pour la Reaction Alcali Silice“, Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton (RF)2B, Toulouse, 19-20 juin 2006
- Goltermann, Per , “ Mechanical Predictions on Concrete Deterioration. Part 1: Eigenstresses in Concrete “, ACI Materials Journal, Vol. 91 No. 6, pp. 543-550 , 1994
- Goltermann, Per, “Mechanical Predictions of Concrete Deterioration; Part 2: Classification of Crack Patterns ”, Materials Journal, 92(1), pp. 58-63, 1995
- Gonzalez, LM, Nogueira, CA, Romero, JJB, “Comparação de modelos cinéticos para reacções heterogêneas não catalíticas, considerando tempo de indução”, Chempor 2001, 8th International Chemical Engineering Conf., (Ed. F. Ramôa Ribeiro e J.J. Cruz Pinto), Aveiro, 12-14 Setembro. 2001

- Grattan-Bellew, P.E., “ Evaluation of Test Methods for Alkali-Aggregate Reactivity”, Danish Concrete Association 6th. International Conference "Alkalis in Concrete: Research and Practice" Technical University of Denmark, Copenhagen, 22-25, June 1983, Proceedings, p. 303 - 314
- Grattan-Bellew, P. E., “A Critical Review of Ultra-accelerated Tests for Alkali-silica Reactivity”, *Cement and Concrete Composites* 19 (1997) 403-414
- Helmuth, R , Stark, D ; Diamond, S ; Moranville-Regourd, M , “Alkali-Silica Reactivity: An Overview of Research”, Monograph, SHRP-C-342 , Strategic Highway Research Program National Research Council, Washington, DC 1993,
- Larive, Catherine, ”Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques”, Déc 1998, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, (Rapport issu de thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, soutenue le 6 juin 1997)
- Levenspiel, Octave, “Chemical Reaction Engineering”, Wiley 1972
- Miyagawa, T, Seto, K, Sasaki, K, Mikata, Y, Kuzume, K, and Minami, T, “Fracture of Reinforcing Steels in Concrete Structures Damaged by Alkali-Silica Reaction -Field Survey, Mechanism and Maintenance-“, *Journal of Advanced Concrete Technology* Vol. 4, No. 3, 339-355, October 2006
- Pade C, Struble LJ, “ Kinetics and Microstructural Changes Associated with Mortar Expansion”, *Cement, Concrete & Aggregates*, Volume 22, Issue 1 ( 2000)
- Scrivener, Karen and Dunant, Cyrille , “Modelling ASR with “AMIE””, RILEM/Açores, 2010
- Silva, António Santos, “Degradação do Betão por Reacções Álcalis-Sílica.Utilização de Cinzas Volantes e Metacaulino para a sua Prevenção”, Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Guimarães, 2005
- Silva, A. Santos, Gonçalves, Arlindo F, Pipa , Manuel , “Diagnosis and Prognosis of Portuguese Concrete Railway Sleepers Degradation – A Combination of ASR and DEF”, ICAAR 2008, Trondheim, pp.164-
- Sarkar, SL, Mukhopadhyay, AK, Zollinger, DG, Seungwook, L, Shon, C-S, “Appendix 1-Handbook for Identification of Alkali-Silica Reactivity in Airfield Pavement”, Texas Transportation Institute, Texas A&M University, College Station
- Shimada, Yukie, ”Chemical Path of Ettringite Formation in Heat-Cured Mortar and its Relationship to Expansion”, PCA R&D Serial No. 2526, Portland Concrete Association , Tese PhD em EVANSTON, ILLINOIS, June 2005
- Shimada, Yukie; Johansen, Vagn C.; Miller, F. MacGregor; and Mason, Thomas O.; “Chemical Path of Ettringite Formation in Heat-Cured Mortar and Its Relationship to Expansion: A Literature Review”, RD136, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2005, 51 pages.
- Shon , Chang-Seon, “Performance-Based Approach to Evaluate Alkali-Silica Reaction Potential of Aggregate and Concrete Using Dilatometer Method”, Texas A&M University , May 2008
- Sohn, H. Y., “Chemical Reaction Engineering in the Chemical Processing of Metals & Inorganic Materials Part I. Advances in Fluid-Solid Reaction Analysis”, *Korean J. Chem. Eng.*, 20(2), 185-199 (2003)
- Stark, Jochens and Bollmann, Katrin, “Delayed Ettringite Formation in Concrete“, 2002, Nordic Concrete Research, n.º 23-2
- Wigum, B. J., French, W. J., Howarth, R. J. & Hills, C., “Accelerated Tests for Assessing the Potential Exhibited by Concrete Aggregates for Alkali-aggregate Reaction”, *Cement and Concrete Composites* 19 (1997) 45 1-476
- Wigum et al., Partner, “State-of-the art report: Key parameters influencing the alkali aggregate reaction”, Report 2.1, Sintef, 2006