

ANALISIS DE LA INTERFASE ACERO-MORTERO EN PROBETAS POLARIZADAS CATODICAMENTE

R. Romagnoli¹, V.F. Vetere², J.D. Sota³, P.J. Maiza⁴, S. Marfil⁵
I.T. Lucchini⁶, O.R. Batic⁷, R.O. Carbonari⁸

Fac. Ciencias Exactas, Fac. Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata
Calle 47 y 115. (1900) La Plata. ARGENTINA. FAX: 54-21-27 1537

RESUMEN

En este trabajo se analiza la interfase acero-mortero en probetas que han sido polarizadas catódicamente durante 2 años en dos electrolitos diferentes: agua potable y cloruro de sodio 3%. Las probetas examinadas han sido sometidas, previamente, a un ensayo de arrancamiento a fin de determinar la tensión de adherencia del acero al mortero. La microestructura de la pasta del mortero como así también la morfología de la película protectora sobre el acero se examinaron por microscopía electrónica de barrido. Paralelamente se realizó un análisis químico convencional de la película cementicia adyacente a las barras de acero y un análisis por difracción de rayos X de los componentes de la misma. Se encontró que la estructura predominante tanto en la pasta de mortero como en la película protectora formada sobre el acero era un gel de silicato de calcio hidratado. Pero, además, se observó la proliferación de estructuras más ordenadas tales como silicato de calcio hidratado y hidróxido de calcio de diversas morfologías junto con cristales aciculares de etringita. La aparición de estas estructuras es función del sobrepotencial aplicado.

¹ Investigador CONICET. Profesor UNLP.

² Profesor UNLP.

³ Prof. Principal CIC-LEMIT. Docente UTN.

⁴ Investigador CIC. Docente UNS.

⁵ Investigador CONICET. Profesor UNS.

⁶ Docente UNLP.

⁷ Investigador CIC-LEMIT. Docente UNLP. Profesor UTN.

⁸ Prof. Adjunto CIC-CONICET. Docente UNLP.

INTRODUCCION

La pasta de cemento endurecida es un sistema heterogéneo que resulta de la agrupación de partículas, películas, microcristales y otros elementos sólidos estructurales ligados en una masa porosa. Esta masa porosa contiene poros llenos de solución electrolítica y otros llenos sólo de aire. En el hormigón la pasta de cemento es un medio continuo que se dispone como cintas angostas de material que rodean y separan los granos de arena y agregados en general, los cuales constituyen la fase dispersa. Por otro lado, en la pasta pueden presentarse fisuras y falta de continuidad, principalmente en las interfases pasta-agregado [1].

La microestructura de la pasta de cemento necesita ser comprendida en primera instancia debido a su influencia sobre las propiedades del hormigón y de otros sistemas que incorporan cemento en su composición. El comportamiento de estos sistemas depende más bien de la conformación de microestructuras especiales que aparecen en ciertos lugares específicos más que de las estructuras generales [1]. Por esta razón se hace necesario identificar las estructuras presentes en la pastas de cemento y morteros y su evolución en el tiempo y en esta investigación también en función del sobrepotencial aplicado.

La microscopía de barrido electrónico (MEB) es una de las herramientas primarias en la investigación de la microestructura de las pastas de cemento porque permite diferenciar los distintos compuestos que la constituyen, según la morfología y la composición que presentan. En este sentido existe abundante bibliografía donde se hallan tipificados las diferentes estructuras [1-5]. Los estudios de composición se realizan, generalmente, por medio de la sonda EDAX y se complementan con diagramas de difracción de rayos X y espectros de infrarrojo [6-13].

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis de la interfase acero-mortero en probetas polarizadas catódicamente durante dos años, con diferentes sobrepotenciales y utilizando dos electrolitos diferentes: agua potable y cloruro de sodio 3%. Para ello se estudió el lado de la interfase correspondiente al mortero a través de análisis químico de la pasta cementicia, por difracción de rayos X (para determinar su composición) y por MEB a fin de identificar las diferentes formaciones ya sea que se trate de cristales o de geles. La película protectora sobre la barra de acero se monitoreó por MEB.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon probetas cilíndricas de mortero con una barra de acero de construcción de 6 mm de diámetro incluida en el eje axial de la misma. El cemento empleado fue del tipo portland normal y la arena fue la normalizada según IRAM 1633. La razón agua/cemento empleada fue 0,5 y los detalles de la preparación y curado de las probetas, previos a su polarización, han sido descritos en un trabajo anterior [14].

Las probetas, en conjuntos de ocho unidades, fueron colocadas en cubas de plástico. Se seleccionaron dos electrolitos: agua potable y cloruro de sodio 3%. Dichas probetas fueron polarizadas catódicamente con tres sobrepotenciales diferentes: -100, -250 y -500 mV tomados con respecto al potencial de corrosión del acero en agua potable (-725 mV vs el electrodo de calomel saturado, ECS) y en cloruro de sodio 3% (-725 mV, vs ECS), respectivamente. Los ánodos fueron de platino cuando el electrolito era agua potable y de metales no nobles (hierro o cinc) para soluciones de cloruro de sodio 3%; en este último caso se aisló el compartimiento anódico del catódico por medio de placas de gres cerámico unidas entre sí por un sellador a base de caucho de siliconas. Mayores detalles sobre preparación de las celdas electrolíticas y la polarización de las probetas se pueden consultar en la referencia [14].

Luego de dos años, las probetas fueron desconectadas del circuito y sometidas a un ensayo de arrancamiento, del tipo "pull-out", según se describe en un trabajo previo [15]. Para realizar el análisis de la interfase acero-mortero se examinó por un lado la interfase del lado del mortero y por otro la correspondiente a la barra de acero.

El análisis de la interfase del lado del mortero se efectuó siguiendo diferentes caminos. Por un lado se realizó el análisis químico de la pasta cementicia adyacente a la barra de refuerzo, obteniendo la muestra por simple raspado. Sobre esta muestra se determinó el residuo insoluble en ácido, el contenido de sílice soluble y el contenido de óxido de calcio. Los procedimientos empleados para el análisis fueron los que prescribe la norma IRAM 1504. Sobre otra porción de cada una de las mencionadas muestras se obtuvieron los diagramas de difracción de rayos X.

Por otra parte, la interfase del lado del mortero se estudió por MEB a fin de determinar la microestructura del mortero, observando la zona ubicada inmediatamente debajo de la superficie de apoyo de la barra tal cual aparece por simple fractura de un trozo de mortero cortado de la probeta ensayada. La estructura superficial de las barras luego del ensayo de "pull-out" se estudió también por esta técnica.

DISCUSION DE RESULTADOS

Análisis químico y difracción por rayos X

Los resultados del análisis químico (Tabla I) sobre el mortero de cemento portland inmediatamente adyacente al acero de refuerzo revelaron que la misma estaba constituida por $50 \pm 5\%$ de material cuarcítico, insoluble en ácido, de granulometría fina y el resto era cemento hidratado. La relación CaO/SiO_2 para cada una de los morteros extraídos fue inferior a la encontrada en el cemento original (2,99) con el cual se elaboraron los morteros. Apparentemente, la variación de este

cociente no guarda relación con la variación del sobrepotencial aplicado y su disminución podría deberse a la formación del gel de silicato de calcio hidratado sobre la barra de refuerzo.

Tabla 1 - Análisis químico sobre muestras de mortero en la zona de la interfase con la barra de acero

Electrolito	Agua potable				Cloruro de sodio 3%			
Sobrepotencial (mV)	0	-100	-250	-500	0	-100	-250	-500
Residuo Insoluble (%)	45,5	45,1	54,8	52,3	48,3	50,7	47,5	55,0
Sílice soluble, SiO ₂ (%)	8,36	7,02	6,50	7,67	9,78	7,55	7,84	7,39
Oxido de calcio, CaO (%)	10,8	10,4	9,41	9,88	12,1	9,95	9,88	8,70
Relación CaO/SiO ₂	1.29	3.00	1.45	1.29	1.24	0.79	1.26	1.18

Los diagramas de difracción de rayos X revelan que todas las muestras contienen, sin excepción, cuarzo y portlandita. Igualmente, todas las muestras presentaron los domos a $2\theta = 29-32^\circ$ y $2\theta = 50^\circ$, respectivamente, característicos del silicato de calcio hidratado amorfo (S-C-H). Además, todos los difractogramas mostraron picos en la zona de $2\theta = 27^\circ$ correspondientes a silicato monocálcico (SC) y silicato dicálcico (SC₂); siendo esta última la fase predominante. En todos los casos se observó la presencia de carbonato de calcio proveniente del contacto del mortero con la atmósfera. La fase silicato tricálcico aparece, principalmente, tanto en agua como en cloruro de sodio 3%, para el sobrepotencial más alto empleado (-500 mV).

Se ha detectado la presencia de etringita (E) en las muestras sumergidas en agua, para un ángulo de difracción $2\theta \approx 23^\circ$, coincidentemente con los valores reportados por varios autores [3,8]. En las muestras sumergidas en cloruro de sodio 3% la fase E aparece principalmente a altos sobrepotenciales (-500 mV).

En el caso de las probetas sumergidas en agua potable se observó un aumento del número de picos del difractograma que corresponden a distintos silicatos de calcio hidratado, con respecto a las muestras sin polarizar. Cuando se empleó la solución de cloruro de sodio 3% esta tendencia sólo es notable para las probetas que fueron polarizadas con -500 mV de sobrepotencial. En la Figura 1 se muestran los difractogramas correspondientes a las probetas sumergidas en el electrolito agua potable.

Microestructura de las pastas cementicias por microscopía electrónica de barrido

Se observó la porción de mortero que se halla inmediatamente debajo de la superficie de apoyo de la armadura, tal cual resulta expuesta por fractura directa del mismo. Salvo indicación expresa, las fotomicrografías obtenidas tienen una magnificación 5000X.

Cuando se empleó agua potable como electrolito y para las probetas que no fueron polarizadas la pasta presentaba la morfología típica del silicato de calcio hidratado (S-C-H) de tipo III o de formación tardía [1] (Figura 2-1). Lejos de la zona interfacial, además del mencionado compuesto se observó escasa cantidad de cristales de etringita (E) y de hidróxido de calcio (HC) junto con formaciones de S-C-H tipo I (de crecimiento radial alrededor de la partícula de cemento) y de tipo II (reticulado), tal como fueran reportados por Diamond [1]. Con respecto a la fase E, es necesario aclarar que si bien se forma en muchas de las probetas estudiadas, no siempre aparece en los diagramas de difracción de rayos X debido a que se halla en baja proporción como para ser detectado por este método.

Al polarizar con el sobrepotencial más bajo (-100 mV), no se observaron cambios importantes en la microestructura del mortero con respecto a las probetas no polarizadas, excepto que en la zona interfacial aparece algo de S-C-H de tipo II (Figura 2-2). Al aumentar el sobrepotencial a -250 mV, en la zona interfacial aparecieron formaciones de HC, E y S-C-H del tipo I, además del S-C-H del tipo III que forma la estructura básica de la pasta de mortero (Figura 2-3). Lejos de la zona interfacial el compuesto predominante es el gel S-C-H de formación tardía o de tipo (III). Para el sobrepotencial más alto aplicado (-500 mV) se intensifica la aparición de estructuras más ordenadas y aparecen abundantes laminillas de HC y E acicular (Figura 2-4). En una zona un poco más alejada de la interfase aparecen cristales hexagonales de HC en un lecho de S-C-H del tipo I (Figura 2-5, magnificación 1000X). Parecería que en puntos alejados de la interfase, para este sobrepotencial se induce la formación de E y S-C-H del tipo III.

Cuando el electrolito fue cloruro de sodio 3% y para las probetas no polarizadas, en la zona interfacial, a diferencia de lo que ocurría en agua potable, aparecen cristales aciculares de E, laminillas de HC y algo de S-C-H del tipo II (Figura 3-1). En zonas alejadas de la interfase predominan los geles de S-C-H del tipo III. Para el sobrepotencial de -100 mV se observó nuevamente la presencia de S-C-H tipo III y algo de HC y de S-C-H del tipo II (Figuras 3-2 y 3-3). Para -250 mV aparecieron escasas agujas de E (Figura 3-4) que se formó en mayor proporción aún a -500 mV junto con HC y S-C-H del tipo I (Figura 3-5). En puntos alejados de la interfase acero-mortero, para estos dos últimos sobrepotenciales aplicados, la estructura de la pasta del mortero corresponde, principalmente, a S-C-H del tipo III.

De lo expuesto se deduce que la morfología de la pasta de mortero depende tanto del electrolito empleado como del sobrepotencial aplicado. Al polarizar catódicamente la interfase acero-mortero, los cationes como el Ca (II) migran hacia

la superficie de la barra de acero de refuerzo sobre la cual, a su vez, se generan iones hidroxilo; la acción conjunta de estos iones inducen la formación de estructuras más ordenadas [2]. En esta investigación, este fenómeno es particularmente notable para el sobrepotencial más alto aplicado. Esto coincide con el aumento en el número de picos de silicato de calcio hidratado observado en los correspondientes diagramas de difracción. Por otro lado, este aumento de formaciones con mayor grado de ordenamiento y de cristales laminares de HC coincide con una disminución de la adherencia del acero de refuerzo al mortero en el caso del sobrepotencial más alto empleado [15]. En este sentido debe tenerse en cuenta que los cristales laminares de HC crecen en forma normal a la superficie de los agregados [1]. En conclusión, podría pensarse que no sólo el desprendimiento de hidrógeno sino también los cambios en la microestructura de la pasta de cemento fueron responsables de la pérdida de adherencia en las probetas polarizadas catódicamente.

Morfología de la película protectora sobre la barra de acero de refuerzo por microscopía electrónica de barrido

La película protectora sobre las barras de acero está constituida fundamentalmente por S-C-H del tipo III (Figura 4-1) similar al encontrado en la pasta de mortero). La superficie de fractura con el resto del mortero presenta formaciones más ordenadas tales como agujas de E y S-C-H del tipo I (Figura 4-2). Excepcionalmente, en zonas de discontinuidad o de ruptura de la película protectora, se observaron formaciones cristalinas de HC (Figuras 4-3 y 4-4) o formaciones alveolares, probablemente de silicato de calcio (Figura 4-5).

Algunas de las muestras que se estacionaron en cloruro de sodio 3% presentaron intumescencias que se originaron en la formación subpelicular del óxido de hierro (Figuras 5-1 y 5-2). Este fenómeno fue notorio en las probetas sin polarizar y en las polarizadas con el menor sobrepotencial. También en estos casos, el óxido puede irrumpir a través de la película con morfologías más o menos expansivas (Figuras 5-3 y 5-4), incluyendo la morfología globular típica de los oxihidróxidos de hierro (III). Las micrografías correspondientes a este ítem tienen una magnificación 2000X.

CONSIDERACIONES FINALES

De acuerdo a lo expuesto precedentemente, la microestructura de la pasta es afectada por la aplicación de un sobrepotencial catódico en la interfase acero-mortero; parecería ser que la polarización de la interfase modifica el desarrollo de la microestructura de la pasta. La influencia es más notable para el sobrepotencial más alto empleado en este trabajo. Sin embargo, los cambios observados luego de dos años de exposición son de pequeña magnitud aunque marcan una tendencia definida en el sentido de que al aumentar el sobrepotencial se desarrollan estructuras más ordenadas en la interfase mencionada. Los autores de este trabajo

consideran que será necesario realizar experimentos de mayor duración a fin de confirmar las observaciones vertidas, ampliando los intervalos de sobrepotencial considerado e incluyendo otras composiciones y otros electrolitos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo brindado por la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) y la Universidad Nacional de la Plata para realizar esta investigación. También agradecen la colaboración del Tco. Químico Julián Puzkiel en la ejecución de los análisis químicos.

BIBLIOGRAFIA

1. Diamond, S., "The microstructure of cement paste in concrete" 8° Congreso Internacional de Química del Cemento, vol. 4 (1986) 122-147.
2. Ramachandran, A.R.; Grutzeck, M.W., "Hydration of tricalcium silicate at fixed pH", 7° Congreso Internacional de Química del Cemento, vol. 3 (1980) 225-30.
3. Aimin, X.; Sarkar, S.L., "Microstructural study of gypsum activated fly ash hydration in cement paste", Cement and Concrete Research, 21 (1991) 1137-1147.
4. Bentur, A.; Kovler, K.; Goldman, A., "Gypsum of improved performance using blends with portland cement and silica fume", Advances in Cement Research, 6(23 (1994) 109-116.
5. Uchikawa, H.; Uchida, S., "Influence of puzzolana on the hydration of C_3A ", 7° Congreso Internacional de Química del Cemento, vol. 3 (1980) 24-29.
6. Luxán, M.P.; Sánchez de Rojas, M.I.; Frías, M., "Investigations of the fly ash-calcium hydroxide reactions", Cement and Concrete Research, 19 (1989) 69-80.
7. Beilmann, R., "Keeping an eye on quality. Automated XRD-analysis in cement production", International cement Review, August 1997, 63-68.
8. Rahhal, V.F.; Batic, O.R., "Seguimiento de la reacción puzzolánica de cementos compuestos por difracción de rayos X", Anales de la Asociación Química Argentina, 83(1-2) (1995) 35-47.
9. Laxmi, S.; Mandal, P.K.; Ghosh, R.; Subra Rao, V.V., "Development of a fast setting high strength cement composite", 8° Congreso Internacional de Química del Cemento, vol. 4 (1986) 357-363.
10. Ghorab, H.Y.; Hilal, M.S.; Kishar, E.A., "Effect of mixing and curing waters on the behaviour of cement pastes and concrete. Part 1: Microstructure of cement pastes", Cement and Concrete Research, 19 (1989) 868-878.
11. Poellmann, H.; Kuzel, H.J., "Solid solutions of ettringites", Cement and Concrete Research, 20 (1990) 941-947.
12. Gryzmek, J.; Roszczynialski; Gustaw, K., "Hydration of cements with pozzolanic additions", 7° Congreso Internacional de Química del Cemento, vol. 3 (1980) 66-71.

13. Taylor, H.F.W., "The Chemistry of Cement", Academic Press, Inc., London and N.Y., 1964.
14. Vetere, V.F.; Romagnoli, R.; Sota, J.D.; Lucchini, I.T.; Carbonari, R.O.; Batic, O.R., "Modificación del circuito de corriente impresa para protección catódica para un mejor control del potencial en la interfase acero-mortero", Proceedings del 1^{er} International Congress of Concrete Technology, Buenos Aires, 1-4 de junio de 1998.
15. Batic, O.R.; Romagnoli, R.; Vetere, V.F.; Sota, J.D.; Lucchini, I.T.; Carbonari, R.O., "Variación de la adherencia en la interfase acero-mortero en probetas polarizadas catódicamente durante dos años", Proceedings del 1^{er} International Congress of Concrete Technology, Buenos Aires, 1-4 de junio de 1998.

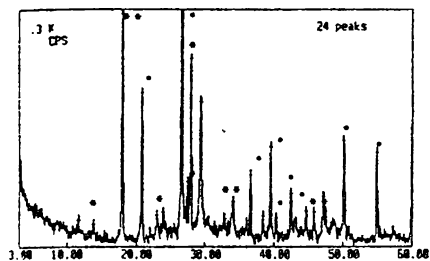


Fig. 1-1

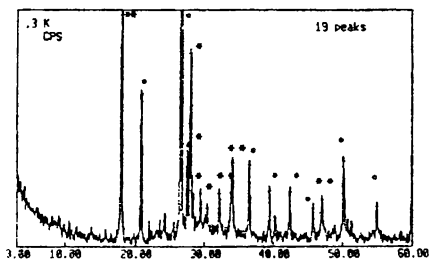


Fig. 1-2

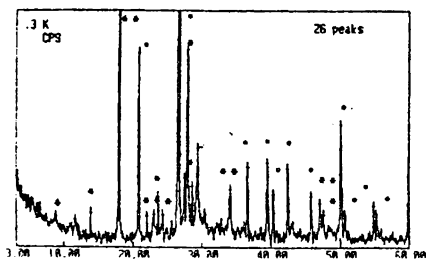


Fig. 1-3

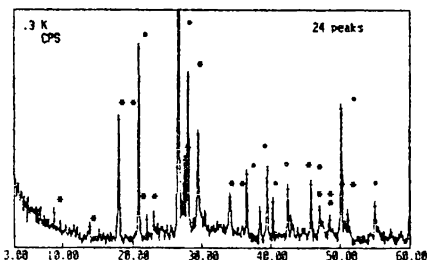


Fig. 1-4

Fig. 1. Diagramas de difracción de rayos X (línea K_{α} del Cu) de la pasta cementicia adyacente a la barra de acero de refuerzo de las probetas sumergidas en agua potable.

1) sin polarizar 2) -100 3) -250 mV 4) -500 mV.

(°): cuarzo, (*): silicatos de calcio, (**): hidróxido de calcio)



Fig. 2-1



Fig. 2-2

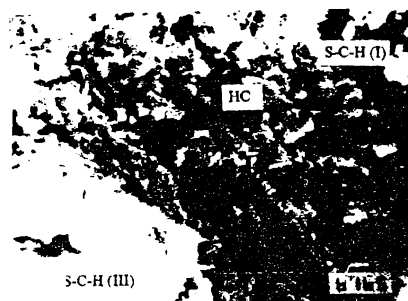


Fig. 2-3



Fig. 2-4



Fig. 2-5

Fig. 2. Fotomicrografías de la interfase acero-mortero, de lado correspondiente al mortero, de las probetas estacionadas en solución de agua potable (Magnificación 5000x).

1) sin polarizar 2) -100 3) -250 mV
4 y 5) -500 mV.

(S-C-H (I, II ó III): silicato de calcio hidratado (tipo I, II ó III); HC hidróxido de calcio; E: etringita)

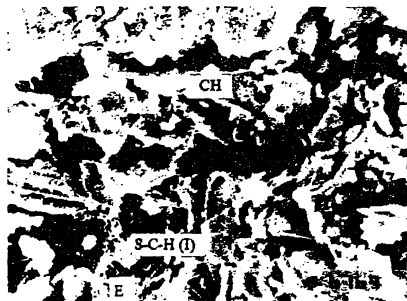


Fig. 3-1

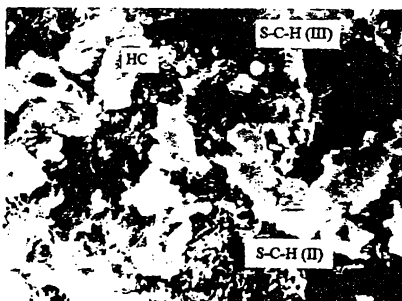


Fig. 3-2

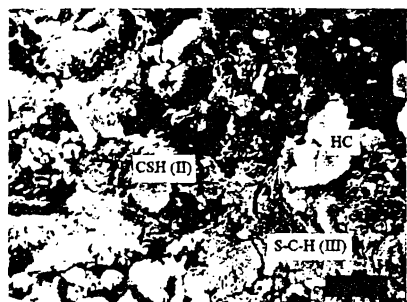


Fig. 3-3

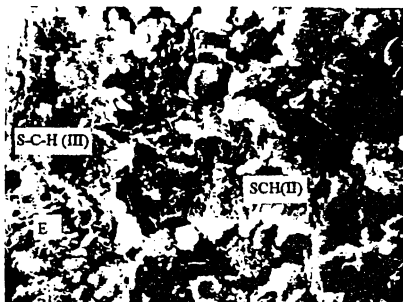


Fig. 3-4

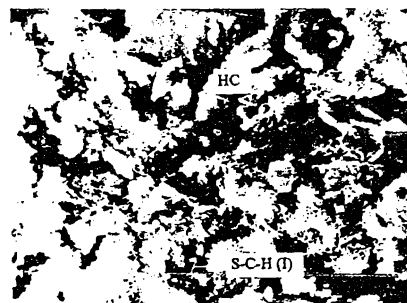


Fig. 3-5

Fig. 3. Fotomicrografías de la interfase acero-mortero, de lado correspondiente al mortero, de las probetas estacionadas en solución de cloruro de sodio 3%.

(Magnificación 5000x).

1) sin polarizar 2 y 3) -100 4) -250 mV
5) -500 mV.

(S-C-H (I, II ó III): silicato de calcio hidratado (tipo I, II ó III); HC hidróxido de calcio; E: etringita)



Fig. 4-1

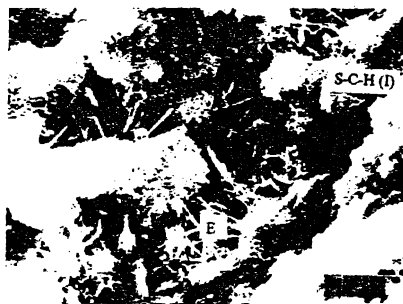


Fig. 4-2

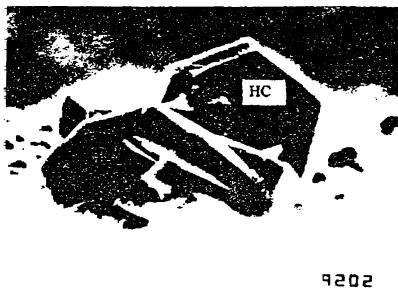


Fig. 4-3



Fig. 4-4



Fig. 4-5

Fig. 4. Fotomicrografías de la película protectora sobre el acero de refuerzo de las probetas polarizadas catódicamente durante 2 años (Magnificación 2000x).

(S-C-H (I, II ó III): silicato de calcio hidratado (tipo I, II ó III); HC hidróxido de calcio; E: etringita)

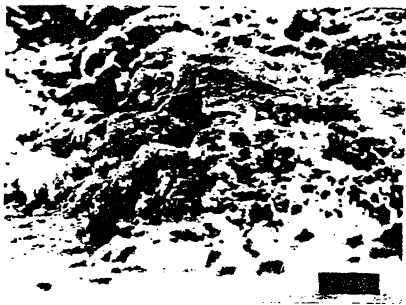


Fig. 5-1

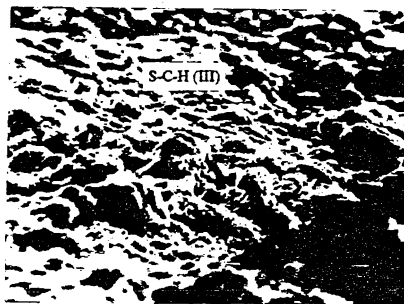


Fig. 5-2

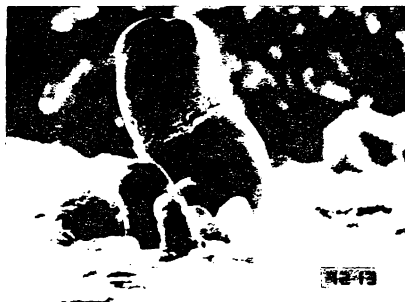


Fig. 5-3



Fig. 5-4

Fig. 5. Fotomicrograffías de la evolución de los óxidos a través de la película protectora sobre el acero de refuerzo de las probetas polarizadas catódicamente durante 2 años (Magnificación 2000x).