

CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN EN UNA ESTRUCTURA DE HORMIGÓN ARMADO AFECTADA POR LA RAS, UBICADA EN EL ÁREA COSTERA DE BAHÍA BLANCA

Francisco Locati¹, Carla Priano², Silvina Marfil³

¹ CICTERRA (CONICET-UNC), Córdoba, flocati@unc.edu.ar

² Departamento de Ingeniería-UNS, Bahía Blanca, cpriano@uns.edu.ar

³ Dpto. de Geología-UNS; CGAMA-CIC-UNS, Bahía Blanca, smarfil@uns.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se analizan los productos de reacción (PR) desarrollados en una estructura de hormigón armado ubicada en el sector costero de Bahía Blanca, que presentaba intenso fracturamiento y corrosión en las armaduras. En un trabajo previo se determinaron valores bajos de resistencia a la compresión y, elevados de absorción y porosidad en los sectores deteriorados. Además, se determinó la presencia de PR vinculados con la reacción álcali-sílice. En el presente trabajo se realizó un estudio complementario de detalle sobre los testigos de hormigón mediante petrografía y análisis químicos puntuales con microsonda de electrones. Los PR corresponden a silicatos alcalinos hidratados ricos en calcio, con cantidades menores de K y Na reconocidos en la interfase pasta-agregados, en la pasta y en cavidades. Los bajos valores de K y Na podrían deberse a procesos de lixiviación y carbonatación que modificaron la composición original de los productos.

Palabras claves: reacción álcali-sílice, productos de reacción, petrografía, microanálisis.

INTRODUCCIÓN

El hormigón expuesto a un ambiente marino, puede sufrir deterioro por diversos factores entre los que pueden mencionarse la acción química de los constituyentes del agua de mar sobre los productos de hidratación del cemento, la presión de cristalización de sales en el hormigón en zonas de mojado-secado, la acción del hielo en climas fríos, corrosión de las armaduras, erosión física debida a la acción de las olas y partículas en suspensión, y la reacción álcali-agregado (RAA), ante la presencia de ciertos agregados reactivos [1]. Sin embargo, la principal causa de deterioro en este tipo de ambientes está asociada a la corrosión.

Los iones cloruro presentes en el agua de mar, pueden penetrar a través de los poros capilares de la matriz cementicia si el hormigón de recubrimiento es de baja calidad o de poco espesor, alcanzando las armaduras. Superado el umbral crítico de concentración de cloruros, se inicia un proceso de despasivación de la superficie de las barras de acero, corrosión puntual, expansión de los productos de la oxidación y fisuración, lo cual acelera aún más este y otros procesos de deterioro. Según algunos autores el ingreso del cloruro de sodio en el hormigón, tanto debido a una exposición marina o por sales descongelantes, exacerba la reacción álcali-sílice (RAS) [2,3], mientras que otros sostienen que no tiene efecto sobre las expansiones detrimentales [4,5].

Otro agente agresivo en el agua de mar que puede ingresar y reaccionar con la portlandita, son los sulfatos. Producto de esa reacción, se originan hidróxidos alcalinos, los cuales tienen una participación activa en la reacción con la sílice metaestable presente en los agregados potencialmente reactivos (que puede ser amorfa o microcristalina), o con el cuarzo tensionado, situación que favorece el desarrollo de la RAS. Además, el aporte del ión Na^+ contribuye a elevar la alcalinidad de la solución de poro e incrementar la reacción con los minerales silíceos metaestables. Esto se suma a un efecto secundario del ión Cl^- que produce una humectación intensa, contribuyendo al desarrollo de la RAS [6]. Como consecuencia de esta reacción se forma un silicato alcalino hidratado de composición variable (inicialmente un "gel") que al absorber agua expande, ejerce presiones internas y genera fisuras típicas en forma de mapa en el hormigón.

Los productos de la reacción (PR) se depositan inicialmente en el interior del agregado y son difíciles de identificar. Luego se forman depósitos más grandes a partir de la aparición de fisuras dentro del propio agregado (predominantemente cristalinos, en forma de roseta). Estos productos corresponden a silicatos alcalinos hidratados con contenidos variables de sodio, potasio y calcio, y cantidades menores de aluminio, hierro y magnesio [7]. Cuando estos materiales alcanzan la interfase agregado-pasta cementicia, se enriquecen en calcio, a expensas de los álcalis (Na y K) y se vuelven amorfos [8-11]. Esto fundamenta el concepto de un intercambio de cationes con el calcio sustituyendo a los álcalis, que se produce cuando parte del gel migra lejos de la partícula de agregado y entra en contacto con la pasta de cemento. Este es un proceso que continúa lentamente en el tiempo y Thomas [12] sostiene que este reciclaje de álcalis podría explicar parcialmente porqué en varias estructuras de hormigón, la expansión continúa durante décadas.

Según Katayama [10], a partir del análisis de los productos de la RAS en diferentes sectores de la microestructura del hormigón y de los componentes hidratados del cemento (principalmente silicatos de calcio hidratado, SCH), es posible establecer tres tipos de tendencias evolutivas. Para esto, utiliza diagramas composicionales proyectando los valores de relaciones atómicas Ca/Si vs. Ca/(Na+K) de los materiales analizados. Según este autor, las tendencias evolutivas pueden ser Tipo I, cuando la relación atómica Ca/(Na+K) crece de forma constante con la relación Ca/Si, y además hay convergencia con la composición de los SCH; Tipo II, cuando los valores se proyectan en dos líneas paralelas y con mayor dispersión de los datos; y Tipo III, cuando la línea evolutiva de la composición de los productos de la RAS presenta una deflexión, con una primera parte similar a la Tipo I (convergente) y la segunda parte de tendencia horizontal.

En un trabajo previo [13] se evaluó el estado del hormigón de una estructura de más de treinta y cinco años de antigüedad, ubicada en ambiente marino, en la zona del puerto Ing. White de Bahía Blanca (provincia de Buenos Aires), la cual presentaba signos de deterioro que comprometían su normal funcionamiento (Figura 1). Se observó un importante cuadro de fisuración en el hormigón con desprendimiento del recubrimiento, pérdida del mortero con exposición del agregado grueso y evidencias de un proceso corrosivo en las armaduras con exudación de compuestos de hierro hacia la superficie. Luego de proceder al calado de testigos en la estructura, se pudieron observar algunas partículas de canto rodado fracturadas, con fisuras que se continuaban en el mortero, y otras con coronas de reacción en la interfase con la pasta cementicia. Mediante difracción de rayos X realizado sobre los PR, se pudieron identificar dos zeolitas: una del grupo de la clinoptilolita y una chabacita de potasio, en menor proporción. Se concluyó que la patología que presentaba la estructura marítima, había sido producto de la acción conjunta de errores de diseño, mala elección de los materiales y un medio ambiente agresivo. El insuficiente espesor de los recubrimientos y la elevada porosidad del hormigón, favorecieron la penetración de cloruros que llevaron a la corrosión del acero. La presencia de agregados gruesos y finos con componentes potencialmente reactivos (rocas volcánicas con pastas vítreas, agregados metamórficos con cuarzo microcristalino y partículas de calcedonia y vidrio volcánico), y el acceso de

humedad a la estructura, favorecieron al desarrollo de la RAS como consecuencia del deterioro previo ocasionado por la corrosión de las armaduras.

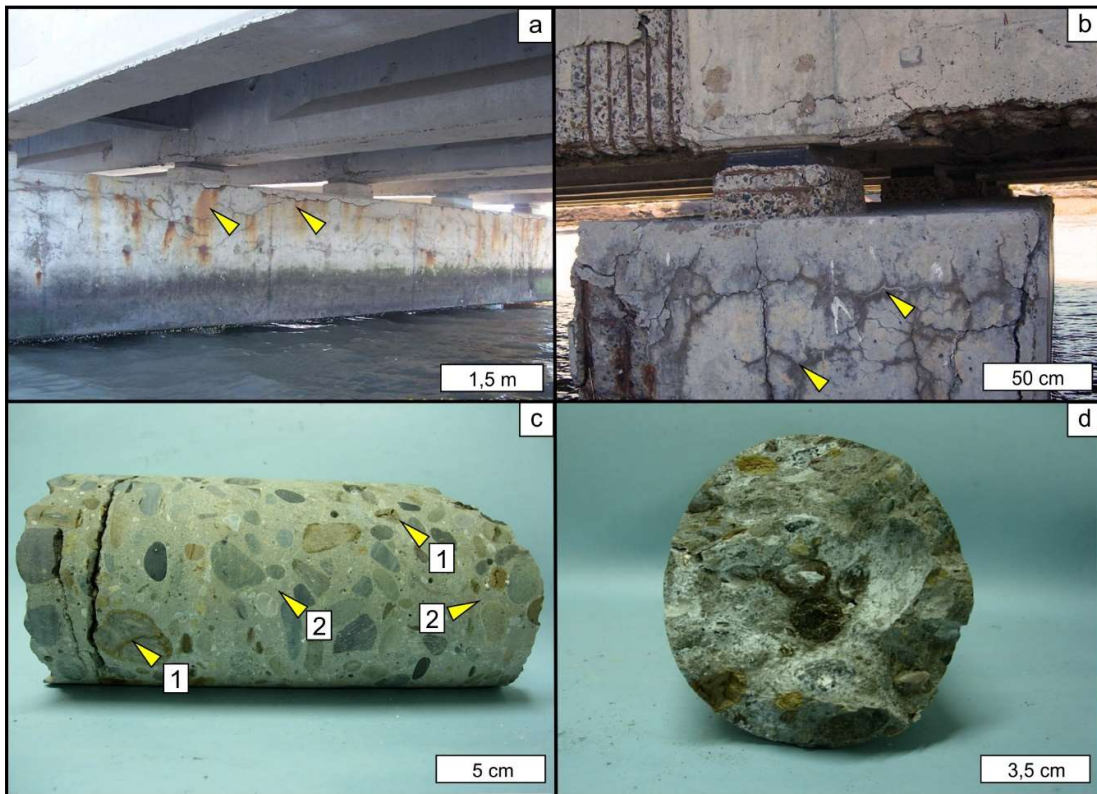


Figura 1: a) Cabezal de pilotes de un viaducto del puerto de Ing. White afectado por la RAS. Se observan fisuras horizontales en la parte superior del elemento estructural (flechas) asociadas a manchas rojizas producto de la corrosión de las armaduras. b) Vista de la sección transversal del cabezal donde se observan fisuras en forma de mapa asociadas a productos transparentes y blanquecinos debido a la RAS (flechas) y pérdida del hormigón de recubrimiento con exposición de las armaduras (izquierda). c) Testigo de hormigón extraído de la estructura. Se reconocen fisuras que afectan el interior de los agregados (1) así como la pasta de cemento (2). d) Detalle de la sección transversal interna del testigo con marcado desarrollo de productos de neoformación blanquecinos.

En el presente trabajo se presentan nuevos datos de estudios petrográficos efectuados sobre los testigos de hormigón extraídos de un viaducto ubicado en el puerto Ing. White (Bahía Blanca), y se realizan análisis químicos puntuales determinados por microsonda de electrones sobre los PR a fin de determinar los cambios composicionales de los productos en función del contexto microestructural y evaluar su tendencia evolutiva.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó sobre testigos de hormigón extraídos de los cabezales de pilotes de un viaducto ubicado en el puerto Ing. White de Bahía Blanca (provincia de Buenos Aires).

Las muestras fueron estudiadas mediante microscopía óptica de polarización sobre secciones delgadas, con un equipo Leica DM4500 P LED. Se tomaron imágenes a nicoles paralelos (N//) y cruzados (NX).

Se realizaron análisis cuantitativos sobre los productos de neoformación mediante microsonda de electrones. Las secciones delgadas se metalizaron con carbono y se estudiaron en un microscopio JEOL JXA 8230 con tres detectores dispersores de longitud de onda (WDS) y un espectrómetro EDS integrado. Se trabajó con haz desenfocado para minimizar la migración de álcalis y se analizaron primero el Na y K por este mismo motivo. Las condiciones de medición fueron 15 kV y 10 nA. Se utilizó un tiempo de conteo de 10 segundos en el pico y 5 segundos en el fondo a ambos lados del pico para cada elemento, a excepción del Na y K (5 y 2,5 segundos respectivamente). Se efectuó corrección por efectos de matriz utilizando el algoritmo $\phi/(\rho z)$ ("phi-rho-z") considerando la presencia de H₂O en las fases analizadas. Como estándares se utilizó albita (Na, Si, and Al), ortoclasa (K), anortita (Ca), MgO (Mg), celestina (S), hematita (Fe), y sodalita (Cl).

La preparación de las secciones delgadas (y el lavado en ultrasonido) se realizó utilizando parafina líquida como lubricante para evitar la disolución de fases y lixiviación de álcalis [14]. Las muestras fueron impregnadas con resina epoxi de baja viscosidad. El desbaste se realizó con abrasivos (carburo de silicio) # 60, 220, 320, 600 y 1000. Finalmente se realizó el pulido a espejo para microanálisis en pulidora Rotopol-35 (Struers) con pastas diamantadas policristalinas de 15, 6, 3 y 1 μm .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudios petrográficos

El agregado grueso utilizado en la elaboración del hormigón es un canto rodado polimíctico, en cuya composición participan mayoritariamente vulcanitas con pastas vítreas moderada a fuertemente argilizadas (andesitas y riolitas). En menor proporción se identificaron tobas vítreas, rocas graníticas y metamórficas, partículas monominerales de cuarzo y valvas carbonáticas. El agregado fino es una arena natural de similar litología que el canto rodado. Además, se identificaron partículas de vidrio volcánico fresco y alterado, y escasa calcedonia. Tanto el agregado grueso como el fino se califican como potencialmente reactivos por el abundante contenido de vidrio volcánico, así como por la presencia de agregados metamórficos con elevado contenido de cuarzo microcristalino < 60 μm .

En la Figura 2 (a y b), se observa un agregado andesítico de matriz argilizada con desarrollo de un borde de reacción en la zona de interfase (ZI) pasta de cemento-agregado. Además, se observan microfisuras que afectan la pasta de cemento y conectan los agregados finos a través de su ZI con una cavidad de aire accidental. La pasta de cemento está parcialmente carbonatada. La Figura 2 (c y d), muestra una microfisura que afecta la pasta de cemento y se vincula con la ZI de un agregado metamórfico constituido mayoritariamente por cuarzo microcristalino. En la Figura 2e se puede ver otra microfisura que vincula agregados (finos y gruesos) volcánicos y metamórficos a través de su ZI. Es común observar ettringita como relleno de las cavidades de aire accidental (Figura 2f).

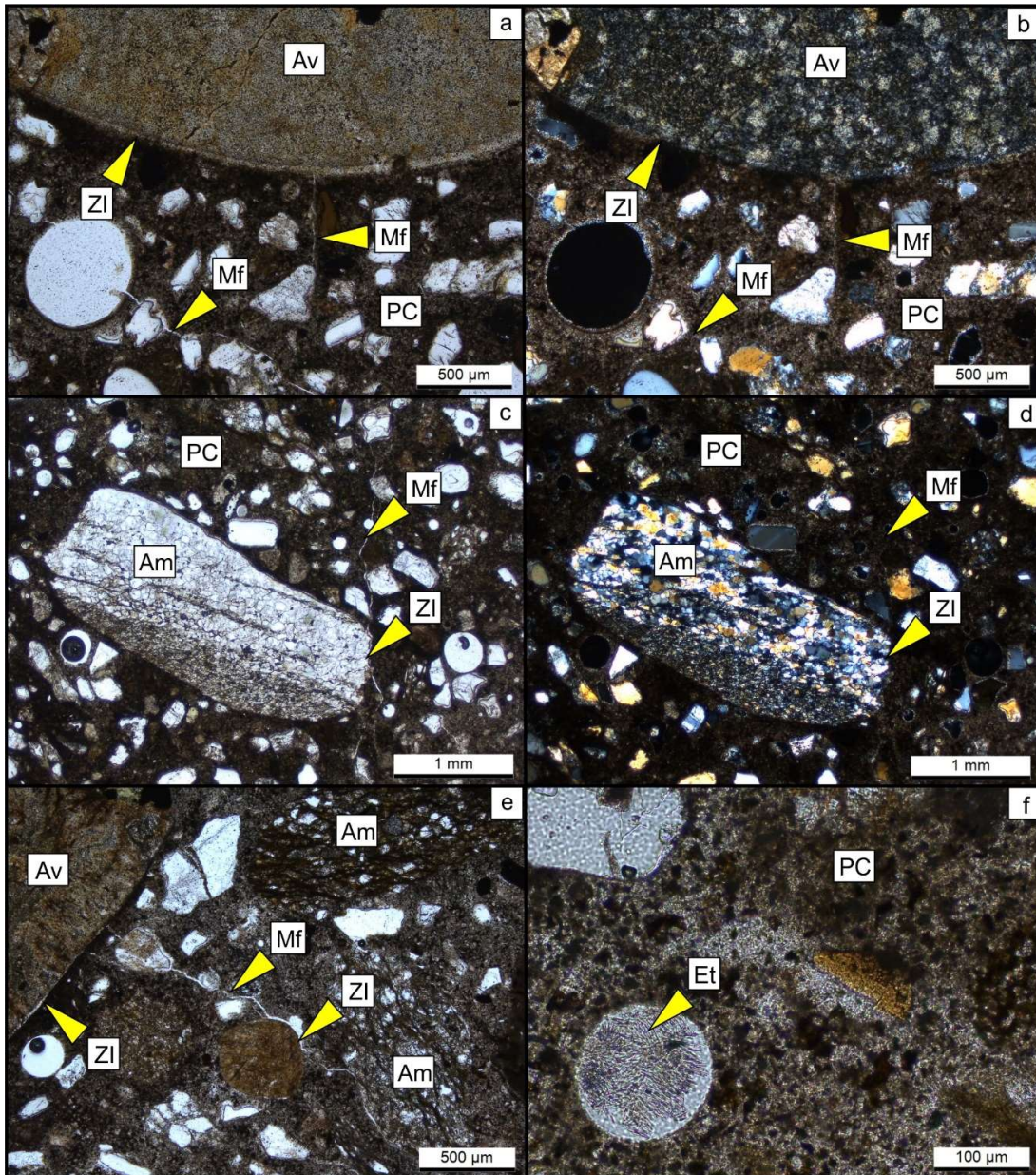


Figura 2: a) Agregado grueso volcánico con borde de reacción asociado a microfisuras que también afectan la pasta de cemento (N//). b) Mismo sector a NX. c) Agregado grueso metamórfico rico en cuarzo microcristalino asociado a una microfisura (N//). d) Mismo sector a NX. e) Microfisura que vincula agregados finos y gruesos a través de su ZI (N//). f) Cavity rellena de ettringita (N//). Am: agregado metamórfico. Av: agregado volcánico. PC: pasta de cemento. Mf: microfisura. Et: ettringita.

Microanálisis

Mediante microsonda de electrones, se observa el desarrollo de PR amorfos craquelados como relleno de microfisuras localizadas en la ZI, principalmente asociados a los agregados volcánicos (Figura 3a y 3b). Corresponden a silicatos alcalinos hidratados con 26,10 % de CaO, 1,21 % de K₂O y 0,25 % de Na₂O (% en peso, valores promedio de 2 análisis).

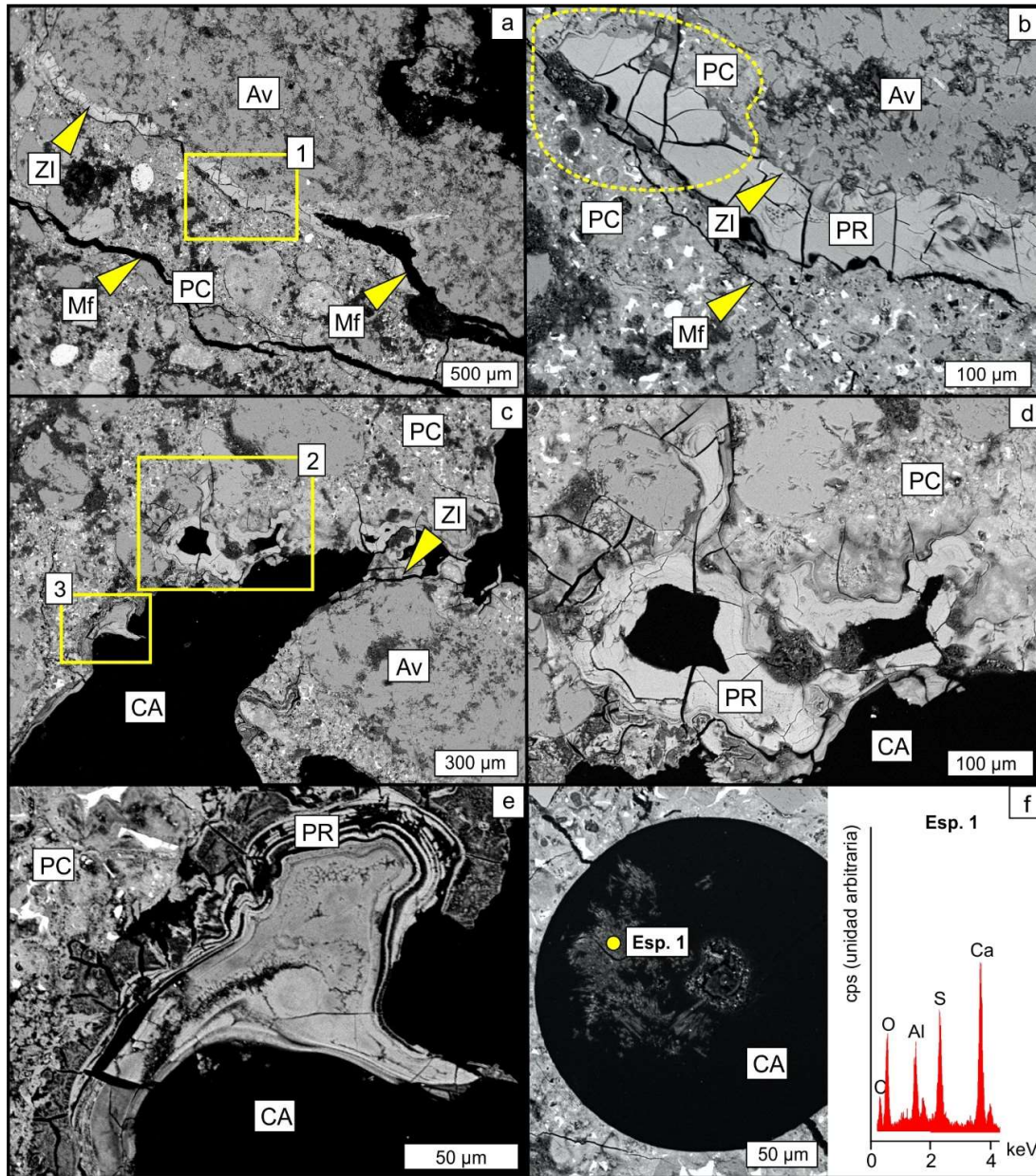


Figura 3: Imágenes de electrones retrodispersados (microsonda). a) Agregado grueso volcánico con desarrollo de PR craquelados relleno una microfisura en la ZI que progresa hacia la pasta de cemento. b) Detalle del sector 1 en la Figura “a”. c) Cavity con PR que precipitan formando capas tapizando la cavity. Se observa un agregado grueso volcánico asociado a la cavity. d) Detalle del sector 2 en la Figura “c”. e) Detalle del sector 3 en la Figura “c”. f) Cavity rellena parcialmente por ettringita y espectro de EDS (Esp. 1). Av: agregado volcánico. PC: pasta de cemento. PR: productos de reacción. Mf: microfisura. CA: cavity de aire accidental.

A medida que la microfisura progresa hacia la pasta de cemento (p. ej. Figura 3b, sector delimitado con línea entrecortada), los PR se enriquecen en calcio a expensas del Na y K (30,44 % de CaO, 0,52 % de K₂O y 0,17 % de Na₂O, valores promedio de 5 análisis). Finalmente, los PR precipitan en las cavidades de aire accidental en forma de capas concéntricas que crecen hacia el interior de las mismas (Figura 3 c-e). El contenido de calcio es similar al de los PR que se reconocen en la pasta de cemento o ligeramente

menor, mientras que el contenido de Na y K es menor (28,17 % de CaO, 0,20 % de K₂O y 0,02 % de Na₂O, valores promedio de 3 análisis). En las cavidades de aire accidental también es común el desarrollo de ettringita secundaria (Figura 3f) y carbonatos de calcio.

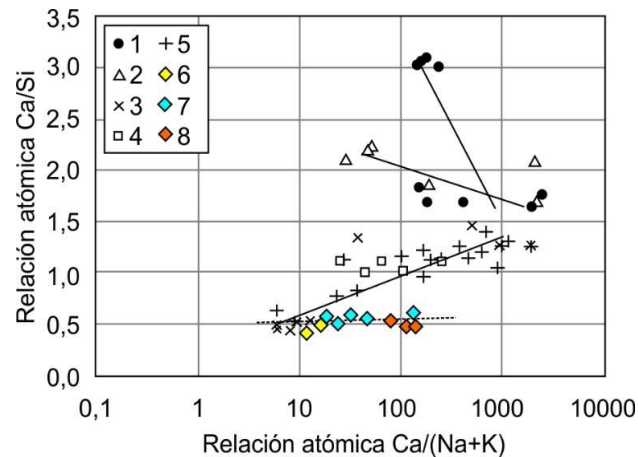


Figura 4: Diagrama Ca/Si vs. Ca/(Na+K). Análisis 1 a 5 de Katayama [10], 6 a 8, este trabajo. 1: SCH (alita), 2: SCH (belita), 3: material en cavidad, 4: material en pasta, 5: material en agregado, 6: material amorfo en la ZI, 7: material amorfo en pasta de cemento, 8: material amorfo en cavidad.

En la Figura 4 se proyectan las relaciones atómicas Ca/Si vs Ca/(Na+K) de los PR analizados en este trabajo y se comparan con datos de Katayama [10] para una muestra de hormigón afectada por RAS donde los productos muestran una tendencia Tipo I. Se observa que los datos obtenidos no siguen la tendencia evolutiva directamente proporcional presentada por Katayama sino que se distribuyen siguiendo una línea subhorizontal, con valores de Ca/Si casi invariables (0,42 a 0,63) y valores de Ca/(Na+K) que van desde 11,79 a 133,34. Este comportamiento es en parte similar a la sección horizontal que el autor observa en las tendencias evolutivas Tipo III, y podría estar indicando lixiviación de los álcalis (Na y K) así como carbonatación parcial de los PR [10]. La lixiviación de los álcalis es un proceso que podría darse por la ubicación del elemento estructural estudiado, es decir, períodos secos cuando el nivel del mar baja y períodos húmedos cuando éste sube. Por otro lado, es muy probable que los productos se encuentren en parte carbonatados. El deterioro previo del hormigón de recubrimiento debido a la corrosión de las armaduras habría facilitado el acceso de CO₂ no solo atacando los componentes hidratados del cemento, sino también los productos de la RAS, lo que queda evidenciado por la carbonatación de la pasta observada por petrografía, así como la precipitación de calcita en cavidades de aire accidental.

Si bien la lixiviación y carbonatación habrían modificado la composición original de los productos, la baja relación Ca/(Na+K), podría indicar que aún poseen potencialidad de seguir expandiendo [10].

A su vez, todavía se detectan fuentes potenciales de sílice en los agregados (vidrio volcánico y cuarzo microcristalino) por lo que también existe potencialidad de generación de nuevos PR, considerando la localización de los elementos estructurales analizados.

CONCLUSIONES

El estudio de los testigos de hormigón mediante petrografía y microsonda de electrones permite confirmar el desarrollo de la RAS y otras patologías asociadas como la presencia de ettringita secundaria y la carbonatación de la pasta de cemento. En general la RAS se vincula con los agregados volcánicos (especialmente aquellos con pastas vítreas). Las microfisuras identificadas en la ZI presentan rellenos de materiales amorfos craquelados ricos en Ca con cantidades menores de Na y K. A medida que la microfisura avanza hacia la pasta de cemento el material se enriquece en Ca a expensas del Na y K. Finalmente, cuando la microfisura progresa hacia las cavidades de aire accidental, el material amorfo se deposita en capas tapizando las mismas, y su composición es predominantemente cálcica, con muy baja proporción de Na y K. Si bien la lixiviación y carbonatación habrían modificado la composición original de los productos, la baja relación $Ca/(Na+K)$, podría indicar que aún poseen potencialidad de seguir expandiendo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CICTERRA (CONICET-UNC), a la CIC de la Prov. de Bs. As. y a la Universidad Nacional del Sur, por el apoyo brindado.

REFERENCIAS

- [1] Mehta P, Monteiro P, "Concrete: structure, properties, and materials", Prentice-Hall Inc., (1993), 548 p.
- [2] Wood J, "Comparison of field performance with laboratory testing: how safe and economic are current AAR specifications", en: Bérubé, M., Fournier, B., Durand, B. (Eds.), 11th ICAAR, (2000), pp. 543–52.
- [3] Sannoh C, Torii K, "Suppressing effect of various mineral admixtures on combined deterioration caused by ASR and chloride attack", en: Broekmans, M., Wigum, B. (Eds.), 13th ICAAR, (2008), 9 p.
- [4] Shayan A, Xu A, Chirgwin G, Morris H, "Effects of seawater on AAR expansion of concrete", Cement and Concrete Research, Vol. 40, N° 4, (2010), pp. 563–568.
- [5] Bérubé M, Dorion J, "Laboratory and field investigations of the influence of sodium chloride on alkali–silica reactivity", en: Bérubé, M, Fournier, B, Durand, B (Eds.), 11th ICAAR, (2000), pp. 149–158.
- [6] Batic O, Sota J, "El agravamiento de la RAS por el ambiente marino", Revista Hormigón, Vol. 22, (1992), pp. 5-12.
- [7] Katayama T, "Petrographic study of the Alkali–Aggregate Reactions in concrete", Doctoral thesis (Science), University of Tokyo, Japan, (2012).
- [8] Knudsen T, Thaulow N, "Quantitative microanalyses of alkali–silica gel in concrete", Cement and Concrete Research, Vol. 5, (1979), pp. 443–454.
- [9] Geng G, Shi Z, Leemann A, Borca C, Huthwelker T, Glazyrin K, Pekov IV, Churakov, S, Lothenbach B, Dähn R, Wieland E, "Atomistic structure of alkali-silica reaction products refined from X-ray diffraction and micro X-ray absorption data", Cem Concr Res, Vol. 129, (2020), 105958. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105958.
- [10] Katayama T, "ASR gel in concrete subject to freeze thaw cycles Comparison between laboratory and field concretes from Newfoundland, Canada", 13th ICAAR, 2008, 174-183.
- [11] Leemann A, Katayama T, Fernandes I, Broekmans M, "Types of alkali–aggregate reactions and the products formed", Proc. of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials, Vol. 169, N° 3, (2016), pp. 128-135.
- [12] Thomas M, "The role of calcium hydroxide in alkali recycling in concrete". Materials Science of Concrete, Special Volume on Calcium Hydroxide in Concrete, (2001), pp. 225–236.
- [13] Señas L, Maiza P, Priano C, Marfil S, "Patologías desarrolladas en una estructura de hormigón en zona marítima", VI Congreso Internacional sobre Patología y Recuperación de Estructuras, CINPAR 2010, (2010), 14 p.
- [14] Katayama T, "The so-called alkali carbonate reaction (ACR)-Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR", Cem Concr Res, Vol. 40, (2010), pp. 643-675.