



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008
Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre



**DURABILIDAD Y CARACTERISTICAS RESISTENTES DE CONGLOMERADOS
CEMENTICIOS CONDUCTORES**

P. Garcés¹, L. G^a Andión¹, E. G^a Alcocel², E. Zornoza¹, y S. Ivorra¹

(1) Departamento de Ingeniería de la Construcción; Escuela Politécnica Superior. Universidad de Alicante (2) Departamento de Construcciones Arquitectónicas; Escuela Politécnica Superior. Universidad de Alicante.

Resumen

El uso de adiciones conductoras como el polvo de grafito para la obtención de conglomerados cementicios conductores permite diseñar materiales multifuncionales. El objetivo de este trabajo es estudiar las características resistentes, el nivel de corrosión de las armaduras y el valor de resistencia electrónica que presentan morteros fabricados con distintos tipos de polvo de grafito. Se han fabricado morteros de cemento Pórtland con cuatro tipos de polvo de grafito distintos, siendo dos de ellos comerciales (PG9 y PGS) y los otros dos subproductos procedentes de la industria de fabricación de electrodos de grafito (PGA y PGC). Los morteros se han fabricado añadiendo el material carbonoso bien como adición sobre el peso de conglomerante o bien como sustitución de parte del cemento. Se ha realizado la caracterización de los diferentes materiales carbonosos estudiados mediante microscopía electrónica, estudio granulométrico y análisis elemental. A los morteros se les ha determinado la consistencia, resistencias mecánicas a flexión y compresión y porosidad. Se ha utilizado la técnica de la Resistencia a la Polarización para evaluar la velocidad de corrosión del acero embebido en morteros sometidos a diferentes condiciones de ataque: 100% de humedad relativa (HR), carbonatación acelerada al 70% HR e inmersión parcial en agua de mar. Se ha medido el valor de la resistencia electrónica en pastas de cemento sometidas a diferentes condiciones de humedad. Los resultados muestran que, para todos los polvos de grafito estudiados, para porcentajes de adición del 3%, es posible obtener morteros conductores sin grandes modificaciones de las características resistentes. Para los polvos de grafito considerados como subproductos los datos demuestran la viabilidad de su uso en la fabricación de morteros conductores con menores contenidos de cemento. Cuanto mayor es el nivel de conductividad de la pasta mayor es el nivel de velocidad de corrosión instantánea media registrada. La resistencia electrónica de estos morteros depende de la cantidad de material carbonoso añadida y del grado de saturación de agua en los poros.

1.- Introducción

El hormigón es un material muy versátil porque sus propiedades se pueden modificar mediante la adición de otros materiales como aditivos, adiciones minerales, fibras, etc., lo que hace que se convierta en uno de los materiales compuestos más modernos. Estas nuevas mezclas hacen posible muchas de las múltiples aplicaciones del hormigón actual.

La línea de investigación de los materiales cementicios empleados en edificación y obra civil ha sido orientada tradicionalmente al estudio de sus propiedades mecánicas debido a su principal función estructural. No obstante, últimamente ha surgido una nueva línea de trabajo que persigue la integración de otras propiedades que le permitan desempeñar funciones complementarias, convirtiéndose en materiales "multifuncionales" [1]. Existen diversas categorías dentro de los materiales cementicios multifuncionales, siendo una de ellas la de los materiales cementicios conductores. Dado que el hormigón es un material dieléctrico (material mal conductor) las propiedades eléctricas se consiguen mediante adiciones conductoras como



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008
Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre



pueden ser materiales carbonosos como polvo de grafito o fibras de carbón. Los materiales compuestos resultantes poseen propiedades físicas y químicas excepcionales que los hacen adecuados para ser utilizados en productos avanzados tecnológicamente [2].

Aunque el uso de estos materiales implica un importante aumento del coste, los altamente prometedores beneficios de su uso, no sólo por la mejora de sus propiedades mecánicas, los hacen interesantes. Entre las funciones que puede desarrollar un material cementicio conductor están la función de percepción de la deformación (sensores de deformación), protección frente a interferencias electromagnéticas (apantallamiento EMI), la acción contra las heladas, etc. [3].

La resistencia eléctrica del hormigón se ha venido estudiando desde hace muchos años [4] ya que sus propiedades de aislante eléctrico fueron de interés para demostrar su correcto funcionamiento a la hora de fabricar traviesas de ferrocarril, por ejemplo. Se puso claramente de manifiesto que el hormigón se comporta como un dieléctrico cuando está completamente seco y el mismo presenta resistividades en el intervalo de las ofrecidas por semiconductores cuando está húmedo o saturado de agua. Se averiguó que la conducción se llevaba a cabo a través de la red de poros [5]. Bajo la influencia de un campo eléctrico, tiene lugar la migración de los iones de la disolución intersticial a través de los poros, esto es, se comporta como un conductor eléctrico. Tras los estudios iniciales, se ha puesto de manifiesto también que los niveles de resistividad en el hormigón se encuentran íntimamente relacionados con el comienzo del fraguado, el progreso de la hidratación [6] y que puede ser un parámetro controlador de la corrosión de las armaduras [7] precisamente debido a que es directamente proporcional al grado de saturación de agua.

La durabilidad tanto del conglomerado como del refuerzo marca la vida útil residual de una estructura. A pesar de las ventajas potenciales de los materiales carbonosos, hay pocas referencias en la literatura sobre el efecto comparado de la adición de diferentes materiales carbonosos al hormigón en sus características resistentes en general, y en el nivel de corrosión de las armaduras embebidas en ellos en particular [8-9].

Por todo ello, el objetivo de este estudio es profundizar en el conocimiento científico-técnico de morteros fabricados con distintos tipos de polvo de grafito, mediante el estudio de sus características resistentes, del nivel de corrosión de las armaduras embebidas en los mismos y del valor de resistencia electrónica que presentan.

El estudio se ha llevado a cabo con cuatro polvos de grafito diferentes, dos de ellos comerciales y los otros dos subproductos procedentes de la industria de fabricación de electrodos de grafito.

2.- Experimental

2.1.- Materiales utilizados y preparación de los morteros

Para la realización de este estudio se han utilizado los siguientes materiales: cemento Pórtland CEM I 52.5R (CP) y arena silíceo normalizada cumpliendo la norma europea UNE-EN 196-1 [10]. La tabla 1 muestra el análisis químico del cemento Pórtland utilizado.

| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ ⁻ | K ₂ O | Na ₂ O |
|---------|------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| Cemento | 61.8 | 19.2 | 4.99 | 2.6 | 2.7 | 3.6 | 0.93 | - |

Tabla 1.- Análisis químico de cemento Pórtland



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre

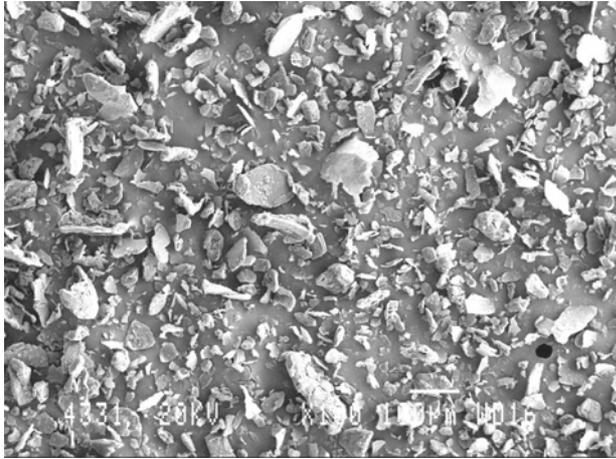


La foto 1 muestra las imágenes de microscopía electrónica de los distintos materiales carbonosos utilizados. Para todas ellas se observa la forma irregular de las partículas.

El polvo de grafito SOFACEL (PGS), es un producto comercial suministrado por Le Carbone Lorraine cuyo diámetro es inferior a 0.63 mm. La foto 2 muestra una imagen de detalle del PGS, donde se puede observar su marcada estructura laminar y la rugosidad de su superficie.

El polvo de grafito N° 9 (PG9), es un producto comercial suministrado por Superior Graphite, con diámetro de partícula inferior a 75 μm . La foto 2 muestra una imagen de detalle del PG9 que nos permite apreciar las diferencias en la morfología entre ambos tipos de polvo grafito comercial.

Grafitos Barco ha suministrado dos subproductos de la industria dedicada a la fabricación de electrodos de grafito, utilizado en las acerías como conductores en los hornos eléctricos. Ambos son de idéntica composición diferenciándose sólo en la granulometría. Así el PGA, es un polvo de grafito con un 90% mínimo de partículas de diámetro inferior a 50 μm y el PGC, es un polvo de grafito con un 90% mínimo de partículas de diámetro medio comprendido entre 0,5-1 mm.



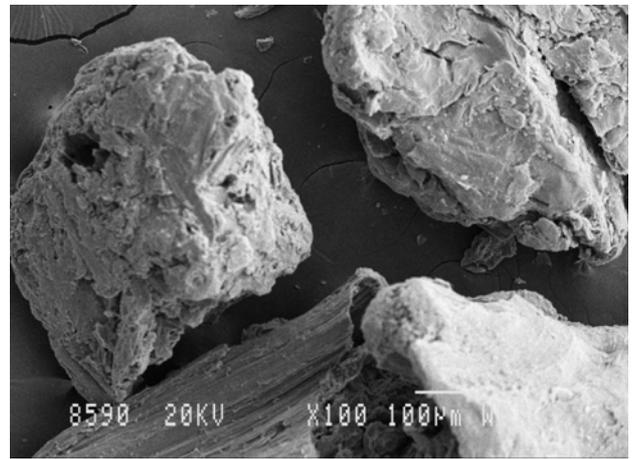
PGS



PG9



PGA



PGC

Foto 1. Imágenes de microscopia electrónica de los materiales carbonosos

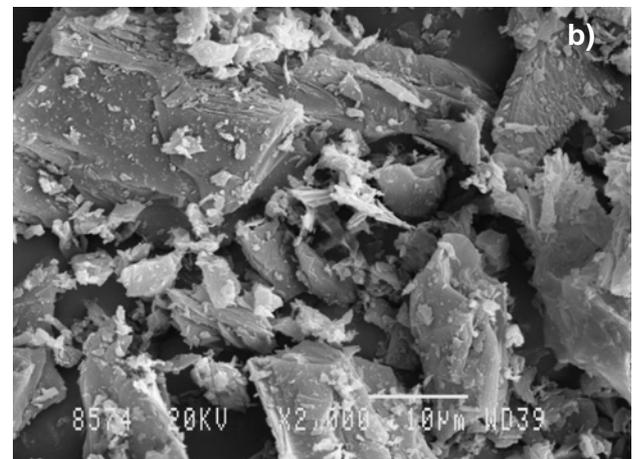
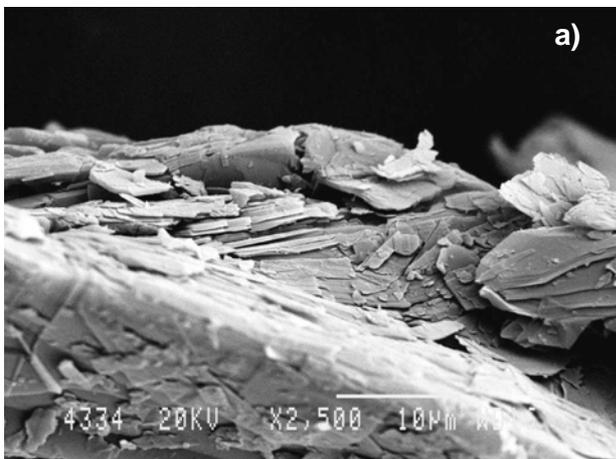


Foto 2. Imagen microscopia electrónica. Detalle: a) PGS y b) PG9

La tabla 2 muestra la composición química elemental de los distintos polvos de grafito estudiados. En ella podemos constatar el elevado contenido en carbono que poseen estos materiales, superior al 98%.

| Muestra | ANÁLISIS ELEMENTAL (% EN PESO) | | | |
|-----------|--------------------------------|---|------|----------------------|
| | C | H | N | (S+O) _{dif} |
| PGS | 99.35 | - | - | 0.65 |
| PG9 | 99.0 | - | - | 1.0 |
| PGA y PGC | 98.48 | - | 0.05 | 1.47 |

Tabla 2. Composición química elemental de los distintos polvos de grafitos empleados

La figura 1 muestra la distribución granulométrica obtenida mediante difracción de luz láser de los distintos materiales empleados para la fabricación de los morteros, habiendo utilizado para la arena normalizada exclusivamente la fracción fina que pasa por el tamiz 0.16 mm. El valor de la mediana (D_{50}) de la distribución de partículas en volumen que nos indica el valor, en μm , por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen de las partículas, es el siguiente para cada uno de los materiales estudiados: Cemento: 15.9 μm , PG9: 28.1 μm , PGA: 28.8 μm , PGS: 41.2 μm , Arena: 79.7 μm , PGC: 355.7 μm . Todos los polvos de grafito estudiados a excepción del PGC, presentan granulometrías situadas entre la de la fracción fina de la arena y el cemento, por lo que cabría esperar que con estos materiales se produjera un posible efecto filler.

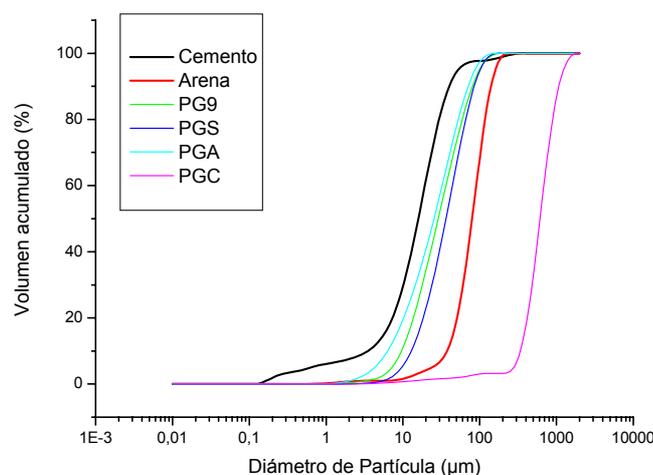


Figura 1. Granulometría de los distintos tipos de polvos de grafito estudiados, arena y cemento.



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre



Todos los morteros y pastas estudiadas se han fabricado y curado a 20°C. La incorporación del polvo de grafito se ha realizado bien como adición sobre el peso de conglomerante o bien como sustitución de parte del cemento. Así, para los fabricados con adición, el conglomerante es el contenido en cemento mientras que para los de sustitución, el conglomerante es el contenido en cemento más el polvo de grafito. De esta forma, la dosificación utilizada ha sido la siguiente: relación en peso agua/conglomerante de 0.5 y relación arena/conglomerante de 3.

Para la caracterización mecánica se han fabricado morteros con adición de polvo de grafito y sustitución del mismo con los siguientes porcentajes 0%, 0.5%, 1% y 3%.

Para el estudio de la resistencia electrónica se han fabricado probetas de pasta de cemento con adición de polvo de grafito, sobre el peso de cemento, en porcentajes crecientes: 0.5%, 1%, 2%, 5%, y sustitución de cemento por el mismo material en proporciones del 25% y 50%.

Los morteros fabricados para el estudio del nivel de corrosión se han realizado con un 1% de adición de polvo de grafito.

2.2.- Ensayos

Se ha determinado la consistencia del mortero según la norma UNE 1015-3 [11].

Los ensayos mecánicos se han realizado en condiciones de laboratorio según lo establecido en la norma EN-196-1 [10]. Se han fabricado probetas prismáticas de 4x4x16 cm mediante compactación mecánica en dos capas. Las probetas se han curado bajo agua siendo ensayadas a las siguientes edades de curado: 2, 28 y 120 días. A los distintos morteros se les ha determinado las resistencias mecánicas a flexotracción y compresión, así como la porosidad abierta.

Los ensayos de corrosión se han realizado sobre probetas prismáticas de mortero de dimensiones 80x55x20 mm. Cada probeta contiene dos electrodos cilíndricos de 8 mm de diámetro de acero al carbono y un contra-electrodo de grafito en el medio. El espesor de recubrimiento resultante es de 6 mm. El área expuesta del acero ha sido de 16.3 cm². En cada probeta se ha medido el valor de velocidad de corrosión instantánea, I_{corr} , para cada electrodo de acero y se ha tomado como resultado para la misma el valor medio de ambos. La duración del proceso de medida ha sido el tiempo suficiente hasta conseguir valores de I_{corr} estables.

Las probetas, una vez curadas en cámara húmeda a 100% HR, se han sometido a dos tipos de ataque: proceso de carbonatación acelerada (con CO₂ puro y 70% de HR) e inmersión parcial en disolución de NaCl =0.5M que simula el agua de mar.

La mitad de las probetas fabricadas se someten a un proceso de carbonatación acelerada introduciéndolas en un desecador de vidrio con su atmósfera saturada de CO₂ en cuyo fondo hay una disolución de glicerina que permite mantener una humedad del 70%, por encima de la disolución se coloca una bandeja perforada que recibe a las probetas evitando el contacto de éstas con la disolución. Para comprobar el estado de carbonatación de las probetas se utiliza el método de la fenolftaleína. Para ello se corta una rebanada de 1 cm de espesor de las probetas prismáticas de 80 x 20 x 20 mm y sobre ella se vierte unas gotas de fenolftaleína.

La otra mitad de las probetas, fabricadas para el estudio del ataque por cloruros, se han introducido en recipientes con una disolución de NaCl 0.5M que simula el agua de mar. Las probetas están parcialmente cubiertas por el agua, dejándose en su parte superior dos centímetros de las mismas libres, para evitar el contacto directo de los electrodos con los cloruros. A lo largo de toda la experiencia se intenta que el nivel de la disolución se mantenga constante y se evitará que la superficie libre de los electrodos se vea afectada por la corrosión, lo que se consigue protegiéndoles, en sus extremos libres, con una capa de vaselina, que se repondrá tantas veces cuantas sean necesarias para evitar la corrosión de los electrodos.

La técnica electroquímica usada para medir la velocidad de corrosión instantánea, I_{corr} , ha sido la técnica de la Resistencia a la Polarización, R_p ; a través de la fórmula de Geary y Stern [12], $I_{corr} = B/R_p$. I_{corr} se ha calculado considerando la constante $B = 26$ mV para acero corroído o 52 mV para acero pasivado [13]. Durante todo el tiempo del experimento se ha medido periódicamente R_p y el potencial de corrosión (E_{corr}). Al final del mismo, se ha determinado para cada electrodo la pérdida de peso (pérdida gravimétrica). Todos los valores de potencial están referidos al electrodo de calomelanos saturado. Se ha usado un Potenciostato-Galvanostato 362 EG&G. Los valores de I_{corr} han sido calculados como el valor medio entre cuatro medidas (dos probetas, dos electrodos cada una). La pérdida electroquímica estimada de la integración de las curvas de I_{corr} en función del tiempo ha sido comparada con la pérdida gravimétrica correspondiente (obtenida directamente mediante pesada). La buena concordancia obtenida entre ambas valida el valor de B empleado.

Se han fabricado probetas de pasta de cemento de 4x4x16 cm para la medida de la resistencia electrónica a las que se le han pintado sus caras extremas de 4x4 cm con pintura de plata conductora para asegurar un potencial eléctrico uniforme en ambos extremos de la misma que asegurase una corriente uniforme a lo largo de la longitud de la probeta y a través de su sección transversal, figura 2.

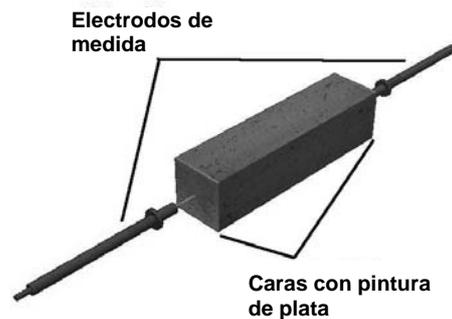


Figura 2. Esquema de la disposición para las medidas de resistencia electrónica

Para los cálculos se ha utilizado la ley de Ohm

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{y la fórmula de} \quad \rho = R \times \frac{A}{L}$$

donde:

- R : es la resistencia eléctrica medida.
- V : es el voltaje aplicado
- I : es la corriente que circula debido al voltaje aplicado.
- ρ : es la resistividad del material
- A : es el área de sección perpendicular a la dirección del flujo de corriente
- L : es la longitud de la probeta (16 cm).

3.- Resultados y discusión

La figura 3 muestra la resistencia a flexión a 120 días, de morteros fabricados con 0.5%, 1% y 3% de adición sobre el peso de cemento de cada uno de los distintos polvos de grafito estudiados, expresada como la relación R_{fi}/R_{fo} en función del tiempo de curado, donde R_{fi} es el valor de resistencia a flexión para una muestra dada y R_{fo} el valor para el mortero patrón. En ella se puede ver que para el 0.5% de adición se mejora, en todos los casos, la resistencia a flexión ofrecida por el mortero patrón siendo el PGC el que mejor respuesta presenta marcadamente distinta de los otros tres materiales estudiados. Al aumentar el porcentaje de adición al 1%, se sigue mejorando el comportamiento a flexión del patrón salvo para el PGS. La estructura laminar que presenta este material carbonoso podría ser la responsable de este comportamiento. Sin embargo para adiciones del 3%, ninguno de los materiales estudiados mejora el comportamiento del patrón, registrándose pérdidas de resistencia del 7% para el PGA, 6% para el PGS, 2% para el PG9 y 1% para el PGC. Los cambios en la continuidad de la microestructura de la pasta cementicia no resultan beneficiosos para la resistencia a flexión cuando los porcentajes de polvo de grafito superan un determinado umbral entre el 1 y el 3%.

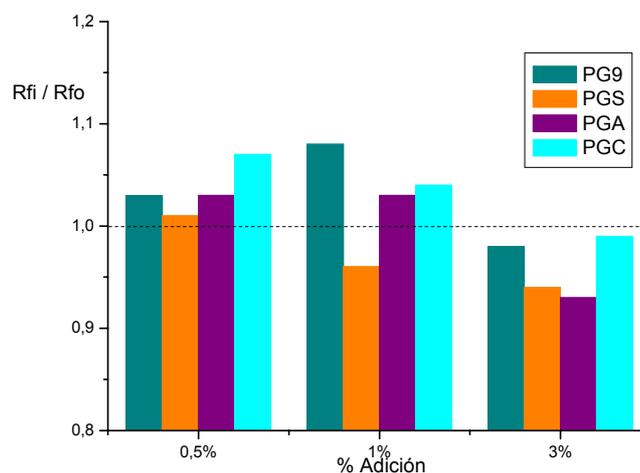


Figura 3. Resistencia a flexotracción, a 120 días, de morteros con diferentes polvos de grafito y distintos porcentajes de adición, expresada como la relación R_{fi}/R_{fo} . (R_{fi} : valor de resistencia a flexotracción para una muestra dada y R_{fo} : valor para el mortero patrón).

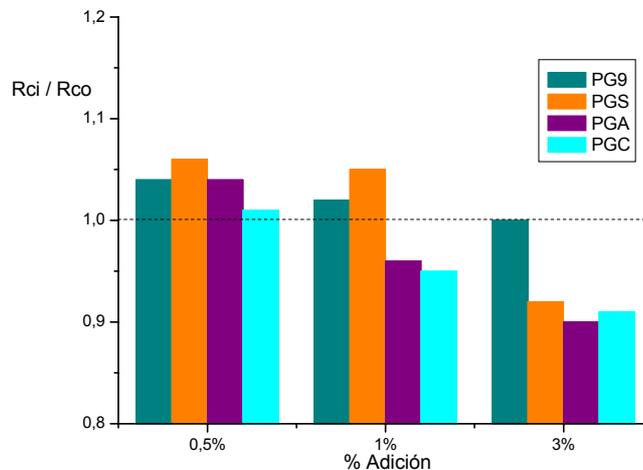


Figura 4. Resistencia a compresión a 120 días de morteros con diferentes polvos de grafito y distintos porcentajes de adicción, expresada como la relación Rci/Rco. (Rci: valor de resistencia a compresión para una muestra dada y Rco: valor para el mortero patrón).

La figura 4 muestra la resistencia a compresión a 120 días, de morteros fabricados con 0.5%, 1% y 3% de adicción sobre el peso de cemento de cada uno de los distintos polvos de grafito estudiados, expresada como la relación Rci/Rco en función del tiempo de curado, donde Rci es el valor de resistencia a compresión para una muestra dada y Rco el valor para el mortero patrón. En ella se puede ver que los polvos de grafito comerciales (PG9 y PGS) mejoran el comportamiento del patrón, para porcentajes de adicción de hasta el 1%, siendo significativas en estos casos las mejoras observadas en las resistencias. Con respecto a los subproductos (PGA y PGC), únicamente mejoran el comportamiento del patrón para el 0.5% de adicción. Para adiciones del 3% son los morteros fabricados con PG9 los únicos que igualan la resistencia mecánica del patrón, siendo las pérdidas registradas del 8% para los de PGS, 9% para los de PGC y 10% para los de PGA. Por tanto, a excepción del PG9, la adicción en porcentajes superiores al 1% de este tipo de materiales carbonosos reduce significativamente, para un nivel de confianza del 95%, el comportamiento mecánico del patrón.

La Tabla 3 muestra los valores de diámetro de escurrimiento medio (mm) y de porosidad a 120 días para los morteros fabricados con 3% de adicción de los distintos polvos de grafito estudiados. En primer lugar se observa en general que las muestras con menor diámetro de escurrimiento presentan mayor porosidad. Estos resultados muestran cierta coherencia con los del ensayo de compresión, ya que a excepción del PGS, conforme el mortero adquiere una consistencia más seca (disminuye el escurrimiento) se reduce la resistencia a compresión.

| | Patrón | 3% PG9 | 3% PGS | 3% PGA | 3% PGC |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Escurrecimiento (mm) | 184 | 178 | 162 | 170 | 173 |
| Porosidad (%) | 16.8 | 16.5 | 18.4 | 18.3 | 16.5 |

Tabla 3. Valores de diámetro de escurrimiento medio (mm) y de porosidad (%) a 120 días de morteros fabricados con 3% de adicción de distintos polvos de grafito.

En general, se observa que al ir aumentando el % de adición va empeorando la respuesta resistente del mortero. A la vista de las fotos 1 y 2 no parece que la forma de las partículas, muy similar en todos ellos sea la responsable de estos diferentes comportamientos. Dado que los valores de finura medidos en los materiales no son coherentes con la respuesta mecánica de los morteros que los contienen y que salvo el PGC, presentan granulometrías situadas entre la de la arena y el cemento sin grandes diferencias entre ellos, el tamaño de partícula, tampoco nos permite discriminar. Sin embargo, el diferente nivel de grafitización (mayor en los comerciales) podría contribuir a un diferente nivel de respuesta mecánica.

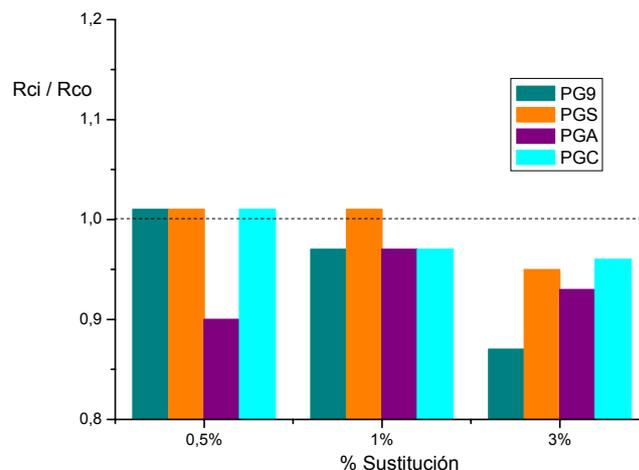


Figura 5. Resistencia a compresión a 120 días de morteros con diferentes polvos de grafito y distintos porcentajes de sustitución, expresada como la relación R_{ci}/R_{co} . (R_{ci} : valor de resistencia a compresión para una muestra dada y R_{co} : valor para el mortero patrón).

La figura 5 muestra la resistencia a compresión a 120 días, de morteros fabricados con 0.5%, 1% y 3% de sustitución sobre el peso de cemento de cada uno de los distintos polvos de grafito estudiados, expresada como la relación R_{ci}/R_{co} en función del tiempo de curado, donde R_{ci} es el valor de resistencia a compresión para una muestra dada y R_{co} el valor para el mortero patrón. En ella se puede ver que para un 0.5% de sustitución todos los polvos de grafito estudiados igualan el comportamiento del patrón, a excepción del PGA que experimenta una pérdida de resistencia del 10%. Para valores de sustitución del 1% la pérdida de resistencia es del 3%, para todos los casos excepto para el PGS que iguala al patrón. Para valores de sustitución del 3% se observan pérdidas en todos los casos comprendidas entre un 5 y un 15%.

Por tanto y debido a que las pérdidas de resistencia mecánica son inferiores al 5% se puede concluir que la sustitución de cemento por distintos polvos de grafito en porcentajes de hasta el 1%, permite obtener morteros que cumplen con las prescripciones mecánicas exigidas por la norma UNE EN 197-1 [14]. De éste modo se comprueba la posibilidad de valorizar residuos de polvo de grafito (PGA ó PGC) fabricando conglomerantes con menos cantidad de cemento.

Sin embargo, a la hora de plantearse el uso de estos materiales, y especialmente los comerciales, no pretendemos únicamente mejoras en el comportamiento mecánico, sino además cambios en el nivel de conductividad del material compuesto generado. La adición de

un material conductor, como son estos materiales, a un material dieléctrico, como es el mortero o el hormigón, lo transforma en un material conductor, estableciéndose así la posibilidad de realizar otras funciones, convirtiéndose en un material multifuncional.

Los resultados que se presentan a continuación se centran en los cambios que tienen lugar en la resistencia electrónica debido a la presencia de polvo de grafito. Concretamente, al ser el material carbonoso un conductor eléctrico por sí mismo, puede cambiar la resistividad total cuando la cantidad de adición es mayor que el límite de percolación, entendiéndose por tal aquella concentración de material carbonoso en la cual se establece un contacto entre las partículas de forma que se produce un camino continuo del flujo de electrones. Este cambio debido a la adición puede ayudar a identificar este umbral cuando el mismo sea necesario para obtener ciertas propiedades en el hormigón.

La figura 6 muestra los valores registrados de resistencia electrónica correspondientes a probetas de pasta de cemento con porcentajes crecientes de adición sobre el peso de cemento de polvo de grafito, PGS, (0.5%, 1%; 2%; 5%) y sustitución de cemento por el mismo material en proporciones del 25% y 50%. Las probetas estuvieron expuestas a diferentes grados de humedad relativa: 0%; 60%; 80% y 100%.

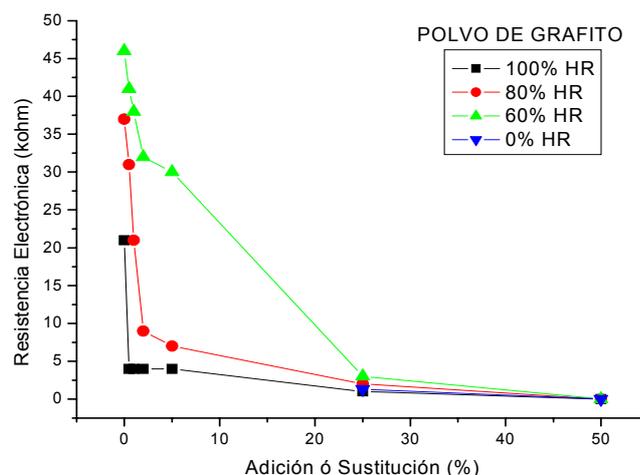


Figura 6. Valores registrados de resistencia electrónica correspondientes a probetas de pasta de cemento con adición de polvo de grafito PGS en proporciones crecientes referidas a peso de cemento (0.5%, 1%; 2%; 5%) y sustitución de cemento por el mismo material en proporciones del 25% y 50% en ambientes con diferentes grados de humedad relativa: 0%; 60%; 80% y 100%.

Se observa el efecto del distinto tipo de conducción para una humedad relativa del 100% donde las probetas con un 0% de adición presentan una resistividad relativamente mayor que la ofrecida por las probetas con simplemente un 0,5% de adición. El mismo efecto se observa con una adición del 1% de PGS para una humedad relativa del 80%, para el caso del 60% de humedad relativa el umbral se incrementa hasta el 25% de sustitución. Las adiciones mayores del 25% enmascaran la conductividad debida a la disolución de los poros. Esto es, la reducción de la resistencia es tan drástica que existe un claro predominio de la conducción electrónica. Por tanto, para cantidades de polvo de grafito iguales o mayores del 25%, los valores de

resistencia medidos se encuentran entre un valor mínimo de 0,7 k Ω para las muestras con un 50% de sustitución de polvo de grafito y alrededor de 4 k Ω para las probetas con sustitución del 25% en humedades relativas del 0 y el 60%.

Se ha detectado una cantidad de adición mas allá de la cual casi no existe descenso de la resistencia eléctrica. Este límite puede considerarse como el punto en el cual se alcanza la percolación en la conducción electrónica. Para adiciones inferiores de esta cantidad, pueden existir agregados de caminos de conducción electrónica, los cuales explicarían el progresivo descenso de los valores de resistencia medidos. El umbral de percolación, después del cual las diferencias en la resistencia medida son mínimas, se detecta en este caso, para sustituciones mayores del 25%, pero estudios posteriores deberían demostrar si es posible alcanzarlo con menores proporciones de polvo de grafito. En este punto, es importante insistir en el efecto de la humedad relativa en la detección del umbral de percolación, la cual hace que éste se modifique y por tanto, tiene consecuencias prácticas importantes cuando se mide en estructuras reales o probetas cuya humedad no ha sido controlada.

A continuación se presentan los datos obtenidos del comportamiento de las armaduras que son embebidas en estos morteros conductores. La figura 7 muestra la evolución de la velocidad de corrosión en morteros fabricados con adición sobre el peso de cemento de un 1% de distintos polvos de grafito: PGA, PGC y PG9, sometidos inicialmente a un ciclo de HR 100% y seguidamente a un proceso de carbonatación acelerada, en ambiente de 100% de CO₂ y 70% de humedad relativa. Una vez comprobada la carbonatación total del mortero, las probetas fueron almacenadas en ambiente con 100% de humedad relativa hasta el final del periodo de medida. Los valores de I_{corr} fueron registrados de forma periódica desde inmediatamente después de desmoldear hasta registrar valores estacionarios.

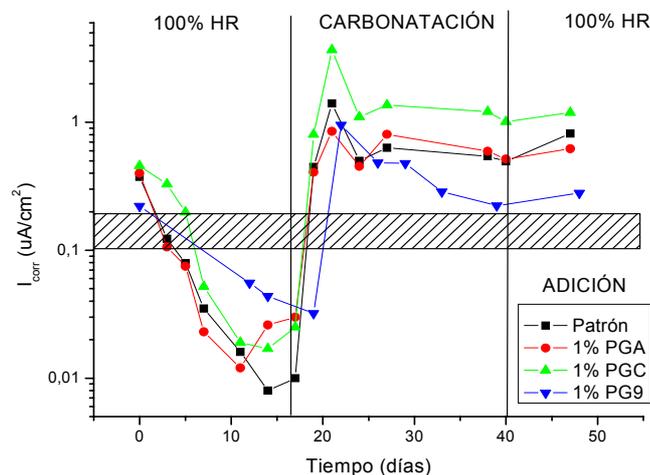


Figura 7. Evolución de la velocidad de corrosión frente al tiempo en morteros con adición al 1% de distintos polvos de grafito sometidos a un ciclo de humedad relativa 100%, a un proceso de carbonatación acelerada y conservación final en ambiente con 100% de humedad relativa.

Durante el tiempo que las muestras han estado introducidas en el ambiente de humedad relativa 100%, los valores de I_{corr} fueron disminuyendo resultando para el mortero con adición



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008 Chihuahua; Chih. México Del 12 al 14 de Noviembre



de PG9 el valor más alto con $0.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estos valores si sitúan todos ellos por debajo del umbral de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, encontrándose por lo tanto pasivadas, y así seguirían de no cambiar las condiciones en la interfase, tal y como ocurre a continuación.

Seguidamente, las muestras se sometieron a un proceso de carbonatación acelerada, registrándose un aumento de la velocidad de corrosión en todos los casos. Así, por ejemplo, el mortero con adición de PGC alcanzó valores en torno a $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Con el tiempo, los valores evolucionaron hasta estabilizarse aunque con notables diferencias entre algunos de ellos. La mayor intensidad de corrosión registrada en esta fase correspondió al mortero con adición de PGC con un valor de $1.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Como se puede observar, la intensidad de corrosión entre las muestras apenas se altera al pasar del proceso de carbonatación acelerada al de humedad relativa del 100%.

También se observa que los niveles de corrosión que presentan las probetas con adición de polvo de grafito son iguales o superiores al mostrado por el patrón a excepción del mortero fabricado con adición de PG9. Una posible causa de este comportamiento podría ser la elevada finura de esta adición y las menores porosidades con respecto al patrón obtenidas con estos morteros que estarían compensando el aumento de conductividad generado por la presencia de este material carbonoso. La menor porosidad marcaría una limitación en la corriente de difusión del oxígeno y por tanto de la reacción catódica.

La figura 8 muestra la evolución de la velocidad de corrosión frente al tiempo en morteros fabricados con adición de un 1% de distintos polvos de grafito: PGA, PGC y PG9, curados en cámara con humedad relativa 100% y posteriormente sumergidos parcialmente en agua de mar.

Tras desmoldear se realizaron las primeras medidas de intensidad de corriente situándose, en todos los casos, los valores registrados entre 0.3 y $0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Durante el tiempo que las muestras han estado introducidas en el ambiente de HR 100%, los valores de I_{corr} fueron disminuyendo situándose en todos los casos por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a excepción de los morteros fabricados con PG9 que se sitúan en el límite superior de la banda que marca la pasividad.

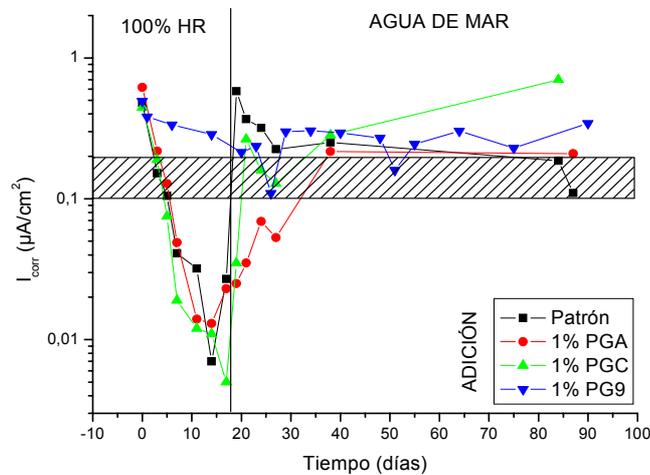


Figura 8. Evolución de la velocidad de corrosión frente al tiempo en morteros con 1% de adición de distintos polvos de grafito curados en humedad relativa 100% y sumergidos parcialmente en agua de mar.

La introducción parcial de las probetas en agua de mar implica un aumento de los niveles de corrosión en todos los casos, alcanzándose finalmente valores estables. Se puede observar que las muestras con adición de PGC son las que mayor intensidad de corrosión presentan, con valores en torno a $0,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La diferencia en el comportamiento entre los morteros fabricados con PGA, PG9 y PGC se explica por su diferente granulometría.

Por otro lado, las muestras que menor intensidad de corrosión presentan son las del mortero patrón. En este punto hay que considerar el par galvánico que se establece entre el acero y los materiales carbonosos conductores. La unión de dos elementos conductores con un diferente nivel de nobleza, de tendencia a oxidarse, implica que el elemento menos noble desarrolle unos niveles de corrosión superiores a los que registraría en ese mismo ambiente estando aislado. Como contrapartida, el elemento más noble desarrollará unos niveles de corrosión más bajos. Esto último es lógico, puesto que los electrones procedentes de la oxidación del elemento menos noble ejercerán una especie de protección catódica sobre el elemento más noble al llegar a su superficie. En este caso, el elemento más noble es el carbono y el menos noble el hierro. Por lo tanto la presencia del polvo de grafito en el mortero contribuye a un aumento de los niveles de I_{corr} registrados.

Por tanto, la presencia de polvo de grafito implica un aumento de la intensidad de corrosión debido, tanto al aumento de la conductividad en el medio como, al mayor efecto de par galvánico que el material carbonoso ejerce sobre el acero de refuerzo.

4.- Conclusiones

La evaluación de los resultados obtenidos permite establecer las siguientes conclusiones:

1. Para todos los polvos de grafito estudiados, conforme aumenta el % de adición de polvo de grafito se reduce la resistencia mecánica del mortero. Para porcentajes de adición del 3%, las pérdidas de resistencia mecánica a compresión oscilan entre 0 y 10%, por



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre



tanto es posible obtener morteros conductores sin grandes modificaciones de las características resistentes.

2. Para los polvos de grafito considerados como subproductos (PGA y PGC), los datos demuestran la viabilidad de su uso en la fabricación de morteros conductores con menores contenidos de cemento permitiendo diseñar morteros más sostenibles y abriendo una nueva vía de valorización de estos subproductos.
3. Cuanto mayor es el nivel de conductividad de la pasta mayor es el nivel de velocidad de corrosión instantánea media registrada.
4. La resistencia electrónica de un material de matriz cementicia con adición de materiales carbonosos conductores depende de la cantidad de material carbonosos añadida y del grado de saturación de agua en los poros. Superado el umbral de percolación la resistencia electrónica es independiente de estos factores.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Generalitat Valenciana, al Ministerio de Ciencia y Tecnología y al Ministerio de Fomento las distintas subvenciones recibidas para la realización de este trabajo.

Referencias

1. Chung, D.D.L., "Electrically conductive cement-based materials en Multifunctional cement-based materials", Ed. Marcel Dekker, Inc., The State University of New York, Buffalo, New York, (2004).
2. Chung, D.D.L., "Cement reinforced with short carbon fibers: A multifunctional material", *Composites Part B: Engineering*, 31, 511-526, (2000).
3. Chung D.D.L., "Multifunctional cement-based materials", Ed. Michael Meyer editor. Marcel Deeker, Inc., New York, (2003).
4. Hammond, E.; Robson, T.D.; "Comparison of electrical properties of various cements and concretes", *The Engineer*, vol. 199, nº 5165, 78-80 y nº 5186, 114-115, (1955).
5. Monfore, G.E.; "The electrical resistivity of concrete", *Journal of PCA Research and Development Laboratories*, 10, 35-48, (1968).
6. Roberts, J.J.; *Cement and Concrete Association*, Technical report nº 532, (1980).
7. Alonso, C.; Andrade, C.; González, J.A.; "Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cements types", *Cement and Concrete Research*, 18, 687-698, (1988).
8. Hou, J. y Cheng, D.D.L., "Effect of admixture in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete", *Corrosion Science*, 42, 1489-1507, (2000).
9. P. Garcés, J. Fraile, E. Vilaplana-Ortego, D. Cazorla-Amorós, E. G^a Alcocel y L. G^a Andión, "Effect of carbon fibres on the mechanical properties and corrosion levels of reinforced portland cement mortars", *Cement and Concrete Research*, 35, 324-331, (2005).
10. UNE-EN-196-1. Métodos de ensayos de cementos. Parte 1: determinación de resistencias mecánicas
11. UNE -EN-1015-3. Métodos de ensayos de morteros de albañilería. Parte 3: determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas)
12. M. Stern and A.L. Geary, "A theoretical analysis of the shape of polarization curves", *J. Elect. Soc.*, 104, 1, 56, (1957).
13. M. Stern; E.D. Weisert; "Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate", *Proc. Am. Soc. Test. Mater*, 59, 1280, (1959).
14. UNE-EN-197-1. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de cementos comunes