



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



ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA EN CONCRETOS REFORZADOS ADICIONADOS CON ESCORIA DE ALTO HORNO, CENIZAS VOLANTES Y MICROSILICA.

R. E. Núñez Jaquez¹, C. Gaona Tiburcio², C. P. Barrios Durstewitz¹, F. Almeraya Calderón², J. H. Castorena González¹, J. L. Almaral Sánchez¹, J. A. Calderón Guillén¹.

¹ Universidad Autónoma de Sinaloa, Campus Los Mochis (UAS). Facultad de Ingeniería. Fuente de Poseidón y Prolongación Gral. Ángel Flores SN. Fracc. Las Fuentes. C.P. 81223. Los Mochis, Sinaloa, México.

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). Departamento de Física de Materiales/Grupo Corrosión. Miguel de Cervantes 120. Complejo Industrial Chihuahua. C.P.31109. Chihuahua, Chih., México.

RESUMEN

En este trabajo se comparan dos tipos de concretos reforzados, adicionados como mezclas ternarias, se diseñaron dos mezclas, reemplazando en la primera el 10% en peso de cemento con cenizas volantes (CV) y otro 10% con escoria de alto horno (EAH), en la segunda, 10% con microsíllica (MS) y 10% con escoria de alto horno, a cada espécimen se le embebieron dos varillas de acero, se colocaron en un medio salino durante un año, y se monitoreo el comportamiento por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica. En los resultados se muestra que ambas mezclas presentan buen desempeño en la protección de la varilla de refuerzo contra la corrosión, pero la mezcla donde se sustituyo el 10% de EAH y 10% de MS presenta el mejor comportamiento y se propone un circuito que intenta explicar el proceso que se presenta.

Palabras Claves: Ceniza Volante, Microsíllica, Escoria de Alto Horno, Impedancia, Corrosión.

ABSTRAC

In this work two types of reinforced concrete mixtures are compared, both are added with puzzolanic and ground granulate blast furnace. In the first replacing a 10% of weight of cement by fly ash (CV) and 10% ground granulate blast furnace (EAH), in the second, 10% with microsíllica (MS) and 10% EAH. Six specimens were made with cylindrical shape, three for each mixture, and like working and auxiliary electrode two steel rods in every specimen were immersed. The media was NaCl 5% solution and the experimental period was twelve month, during this period its behavior was monitored by means of electrochemical impedance spectroscopy. In the results is proposed an analogical electrical circuit which tries to explain the corrosion process. The results showed that both mixtures present a good performance against corrosion, but the mix with 10% EAH and 10% MS present the best behavior against corrosion.

Key Words: Fly ash, Microsíllica, Ground Granulate Blast Furnace, Impedance, Corrosion.



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre



INTRODUCCIÓN

El uso del concreto a alcanzado un gran empuje en lo últimos años, se emplea en una gran diversidad de campos como lo es construcción, comunicaciones e industria energética por mencionar algunos. Esto es debido a que es un material muy versátil, con características únicas, que no pueden ser igualadas por otro material, entre las que cabe destacar su buena resistencia a las acciones mecánicas, buena durabilidad al agua y agentes ambientales, facilidad de adaptarse a cualquier forma y dimensiones de los elementos estructurales, durable en el tiempo, y a un precio competitivo¹.

Por otra parte, el concreto confiere al acero una protección de doble naturaleza, por un lado, es una barrera física que lo aísla del medio ambiente y por otro, el líquido encerrado en los poros del concreto es un electrolito que lo pasiva de forma duradera².

Los cloruros son la principal causa de corrosión en el acero de refuerzo en estructuras de concreto, que pueden aparecer por que se añadan al concreto como aditivos, porque estén presentes en los constituyentes (como el cemento o los áridos), porque penetren desde el exterior por estar situado el concreto en un medio marino, o porque provengan de las sales del deshielo. Los cloruros provocan la disolución de la capa pasiva del acero, dando lugar a ataques puntuales (picaduras) o corrosión parcialmente localizada que puede reducir drásticamente la sección de trabajo del acero, en espacios de tiempo relativamente cortos. La herrumbre que se va formando como resultado del proceso de corrosión en el acero hace que se pierda la adherencia deseada entre el acero y el concreto, además de disminuir la sección original de la varilla. La herrumbre ocupa un volumen aproximadamente cuatro veces mayor que el acero sin corroer, por lo que a medida que aumenta la cantidad de ésta dentro de la estructura se ejerce una gran presión sobre el concreto que la rodea provocando grietas que lo fragilizan, perdiendo así las propiedades mecánicas originales. Este proceso continua hasta que la herrumbre llega a aparecer en la superficie del concreto y se pueden observar las estructuras manchadas^{3, 4, 5}.

Como una forma de evitar los problemas mencionados anteriormente, existen varios métodos de protección, los cuales se pueden aplicar de forma directa al acero como los recubrimientos y la protección catódica, o de forma indirecta al acero (en o sobre el concreto) como los revestimientos, la realcalinización, la extracción electroquímica de cloruros o añadir aditivos al concreto. Los aditivos son aquellos ingredientes que además del cemento pórtland, el agua y de los agregados se añaden a la mezcla inmediatamente antes del mezclado o durante el mismo.

Entre los efectos que los aditivos generan en el concreto se encuentra que reduce la expansión provocada por la reactividad de los álcalis, sirven como sustitución parcial del cemento y relleno, disminuyen la permeabilidad, mejoran la trabajabilidad, plasticidad, resistencia a los sulfatos, reducen el calor de hidratación y confieren propiedades hidráulicas, por mencionar algunos.



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre



Algunos de estos materiales son las puzolanas como las cenizas volantes y cementantes como la escoria de alto horno.

Los materiales cementantes son sustancias que por sí solas tienen propiedades hidráulicas cementantes (fraguan y endurecen en presencia del agua). Los materiales cementantes incluyen a la escoria de alto horno, al cemento natural, a la cal hidráulica hidratada, y a las combinaciones de estos y de otros materiales. Las puzolanas son materiales silíceos que poseen una capacidad acusada de cementación. Cuando dichos materiales están finamente molidos y húmedos, reaccionan con los hidróxidos de calcio a temperaturas ordinarias para formar compuestos con propiedades cementantes, que son silicatos monocálcicos de muy baja solubilidad, ejemplos de estos son las cenizas volantes, y la microsilica.

Generalmente las pruebas que se han elaborado en concretos reforzados con este tipo de mezclas son desde el punto de vista estructural (resistencia a la compresión) y funcional (permeabilidad, resistencia a los sulfatos, etc.). Por lo tanto, surge la necesidad de complementar estos estudios con técnicas electroquímicas, es por ello que en este trabajo se hace una evaluación de concretos reforzados adicionados con cenizas volantes (CV), microsilica (MS) y con escoria de alto horno (EAH) expuestos a una solución salina al 5% en peso de cloruro de sodio a través de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica con el objetivo de determinar cuál es el proceso que se presenta^{6, 7, 8, 9, 10}.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los concretos cumplieron con las especificaciones que se dan a continuación:

Tipo de Cemento:	Cemento Ordinario Portland Tipo I
Aditivos:	10% en peso de cemento de CV*
	10% en peso de cemento de EAH ⁺
	10% en peso de cemento de MS**
Relación a/c:	0.45
Resistencia Esperada:	250 kg/cm ²

*CV=Cenizas Volantes, ⁺EAH=Escoria de Alto Horno, **Microsilica

Se elaboraron especímenes de 30 cm de alto y 15 cm de diámetro, a cada uno se le colocó 2 varillas de 3/8 de pulgada (0.95 cm) y 33 cm de longitud, de acero 1018, las cuales sobresalen 4 cm de la superficie del concreto, con el fin de que quedaran 1 cm por encima del fondo del concreto, estos se utilizaron en el monitoreo con espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 1), otros dos especímenes sin varillas se elaboraron y se destinaron a la prueba mecánica.

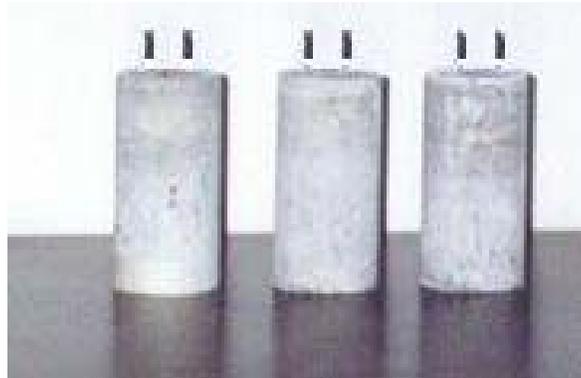


Figura 1. Especímenes de pruebas electroquímicas.

Los especímenes se expusieron a un medio salino (agua con sal al 5% en peso), por un período de un año y se monitoreó su comportamiento con la técnica electroquímica (Figura 2).



Figura 2. Especímenes en medio salino.

Para el monitoreo se emplearon la interface SI 1287 Solartron, y el Analizador de Impedancia/Ganancia de Fase SI 1260 Solartron, además de los software Zplot y Zview. El intervalo de frecuencia fue de 0.001 a 10 000 Hz, con una amplitud de 10 mV, y 36 puntos de prueba.

La celda electroquímica se arregló de la siguiente forma: Una varilla (A) se utilizó como electrodo de trabajo, la otra varilla (B) como electrodo auxiliar, y como referencia un electrodo estándar de cobre/sulfato de cobre. Las mediciones se realizaron con el espécimen inmerso en el medio salino, como se muestra en la figura 3, cada mes por un año.



Figura 3. Vista general del sistema experimental.

RESULTADOS

En las siguientes gráficas (Figuras 4 y 5) se muestran los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos del proceso experimental.

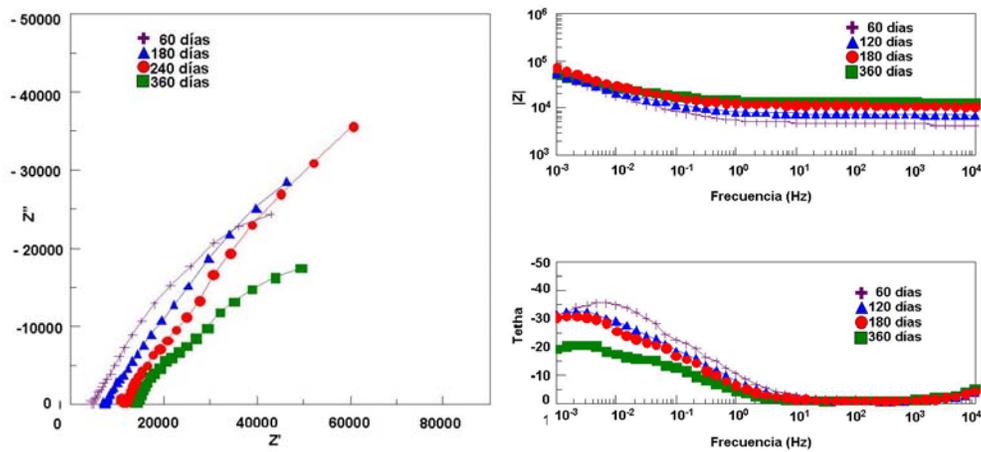


Figura 4. Diagramas de Nyquist (columna izquierda) y Bode (columna derecha) para los especímenes con 10% CV-10% EAH expuestos en el medio salino.

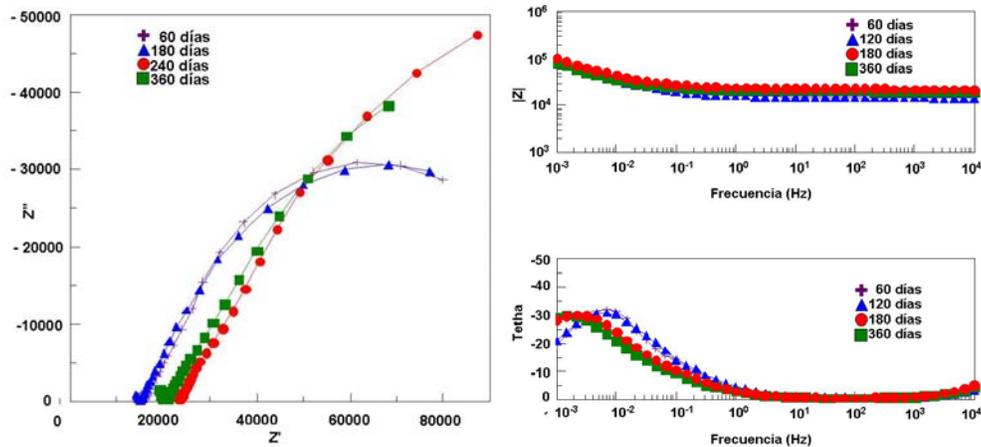


Figura 5. Diagramas de Nyquist (columna izquierda) y Bode (columna derecha) para las especímenes con 10% MS-10% EAH expuestos en el medio salino.

En la gráfica de la figura 4 se muestra el diagrama de Nyquist para la mezcla con 10% CV-10% EAH, se observa que la resistencia del electrolito va aumentando y los semicírculos presentan cierto grado de depresión. La gráfica de la figura 5 presenta los diagramas de Nyquist de los especímenes con la mezcla de 10% MS – 10% EAH, al igual que en el caso anterior, se aprecia que la resistencia del electrolito va aumentando, pero esta es mayor que en el caso anterior, se presentan de nuevo semicírculos con cierta depresión. Para ambos casos, en los diagramas de Bode se observa la presencia de una constante de tiempo, y no se observa ningún proceso difusivo ya que todos los ángulos de fase se encuentran por debajo de los 45°, señal de un de que se trata de un proceso capacitivo.

Con ayuda del programa Zview, se logró obtener el siguiente circuito equivalente (Figura 6) para los diagramas anteriores:

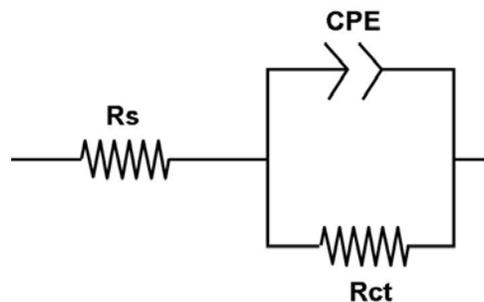


Figura 6. Circuito equivalente

En este se aprecia R_s la cual es equivalente a la resistencia que presenta el electrolito, R_{ct} o resistencia a la transferencia de carga, y por último un elemento de fase constante (CPE), el CPE es en realidad una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos dada por la ecuación¹¹:

$$Z = Z_o (j \omega)^{-n}$$

Se obtienen mejores resultados con un CPE en comparación con el empleo de un capacitor, este elemento se puede generar por imperfecciones en la superficie metálica u óxidos como son las rugosidades, distribuciones de las velocidades de corrosión, grosor y composición del material o distribuciones no uniformes de corriente.

Dependiendo de los valores de n se puede establecer si se trata de un capacitor ($n=1$), una impedancia de Warburg ($n=0.5$), etc., por lo que se recomienda como continuación establecer el valor de n .

Posteriormente, este circuito se simuló con el Zview, en las gráficas siguientes (Figura 7) se muestran los diagramas de Nyquist y Bode, con la línea generada por el sistema y el ajuste que esta presenta con los datos experimentales obtenidos, el valor calculado de n se encontró en el rango de 0.55, lo que implica una impedancia de Warburg.

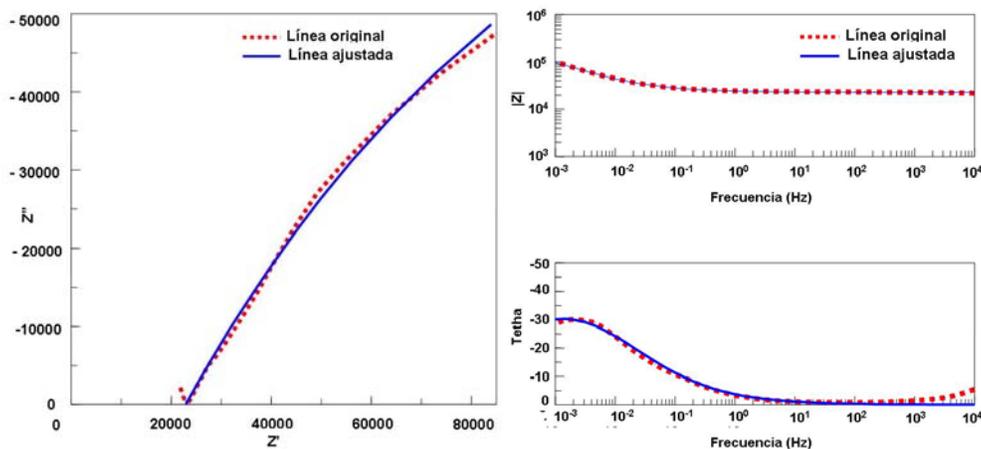


Figura 7. Diagramas de Nyquist (columna izquierda) y Bode (columna derecha) con línea de ajuste, para los especímenes expuestos 360 días al medio salino de la mezcal 10% MS – 10% EAH.

En la gráfica de la figura 7, se observa que el ajuste de la curva, generada del circuito propuesto, en comparación a la original es muy semejante, y el error es pequeño, este comportamiento se presenta en todas las gráficas, por lo cual se comprueba que el circuito propuesto es aceptable.

A continuación se calculo la densidad de corriente (i_{corr}) con la ayuda de la R_p proporcionada por el programa Zview con la ecuación¹²:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Donde B no cambia demasiado de un sistema a otro, con un valor aproximado de 0.026V para el acero en concreto¹³. Posteriormente se determinaron las velocidades de corrosión mediante la ecuación¹⁴:

$$V.C. \text{ (mm/año)} = i_{corr} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)} * 0.011$$



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



En la Tabla 1 se muestran las velocidades de corrosión promedio obtenidas con el programa Zplot para impedancia electroquímica.

Tabla 1. Velocidades de corrosión promedio obtenidas.

Días de exposición en el medio salino.	Rp ($\Omega - \text{cm}^2$)		Velocidad de Corrosión (mm/año)	
	10%CV- 10%EAH	10%MS- 10%EAH	10%CV- 10%EAH	10%MS- 10%EAH
0	1.6996E+06	6.4690E+15	0.000168	4.4211E-14
60	2.3152E+05	3.0679E+05	0.001235	0.000932
180	2.0133E+05	2.2260E+05	0.001421	0.001285
240	1.6783E+05	3.4373E+05	0.001704	0.000832
360	2.1075E+05	4.0127E+05	0.001357	0.000713

Las velocidades de corrosión son muy bajas, en comparación a concretos normales ya que estos sometidos a condiciones aceleradas presentan hasta una desaparición de la varilla en menos de 1 año, de los dos tipos de mezclas se observa que la que presenta menores velocidades de corrosión es en la que se sustituyó el 10% de Microsilica y 10% de Escoria de Alto Horno.

CONCLUSIONES

Los concretos adicionados con cenizas volantes, microsilica y escoria de alto horno presentan una gran protección, ya que después de un año de exposición a un medio agresivo fuerte, los especímenes no presentan el inicio de algún proceso de deterioro como el picado, que en otra situación, tal vez ya hubiera desaparecido el refuerzo, sin embargo las que contienen 10% MS - 10% EAH son las que presentaron velocidades más bajas.

El circuito propuesto reproduce con gran similitud los gráficos generados en la parte experimental.

En cuanto a los resultados gráficos, se observa que el proceso es principalmente capacitivo, sin embargo en el ajuste de la curva se obtiene una $n = 0.55$, valor relacionado a una impedancia de Warburg, posiblemente por algún proceso difusivo que se está iniciando.

Se recomienda como trabajo posterior, determinar los elementos que pueden conformar el CPE, lo cual ayudaría a eliminar el pequeño error que se genera al graficar, y establecer la R_{ct} del semicírculo con más exactitud al determinar la distancia por debajo del eje horizontal donde se encuentra el centro.



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



AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Centro de Investigación en Materiales Avanzados por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. También se agradece al proyecto PROFAPI 2008/130.

REFERENCIAS.

1. Hansson Carolyn M. *Concrete The Advanced Industrial Material of the 21st Century*. Metallurgical and Materials Transactions. Vol. 26. ASM International. 1995
2. Feliú S. Andrade C. *Manual de Inspección de Obras Dañadas por Corrosión de Armaduras*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España.
3. González, J. A. Andrade, C. *Evaluación de la Corrosión en el Hormigón Armado*. Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas. CSIC. España, 1989.
4. Castro P. Castillo R. López W. *Corrosión del Acero de Refuerzo en Estructuras de Concreto*. Corrosión en Estructuras de Concreto Armado: Teoría, Inspección, Diagnostico, Vida Útil y Reparaciones. IMCYC. México. 1998.
5. Almeraya, F. Gaona, C. Martínez, A. *Monitoreo y Control de la Corrosión en Estructuras de Concreto*. Construcción y Tecnología. México. 1998.
6. Ozyildirim C. *Resistance to Penetration of Chlorides into Concretes Containing Latex, Fly Ash, Slag, and Silica Fume*. SP 145-26 ACI. Durability of Concrete 3th International Conference. Francia.1994.
7. Cao H.T. Jedy M., y Rahimi M. *Properties of High Strength Concrete Using Cement Blended with Silica Fume, Fly Ash and Blast Furnace Slag*. Concrete Institute of Australia. Concrete '89. Australia.1989.
8. Hinczak I. Roper H., y South W. *Ternary and Quaternary Cement Systems*. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Supplementary Papers. 1992.
9. Hinczack I. y Roper H. *Ternary Cements, Short and Long-Term Properties*. *Concrete for the Nineties*. Conference Proceedings. Australia. 1990.
10. Short N. R. y Page C. L. *The Diffusion of Chloride Ions Through Portland and Blended Cement Pastes*. Silicates Industries. 1982.
11. Mendoza J. Durán R. y Genésca J. *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión*. Notas. UNAM. México. 2006.
12. González J. Molina A. Escudero M. Andrade C. *Errors in the Electrochemical Evaluation of Very Small Corrosion Rates – I. Polarization Resistance Method Applied to Corrosion Steel in Concrete*. Corrosion Science. Vol. 25. 1985
13. González J. Molina A. Escudero M. Andrade C. *Errors in the Electrochemical Evaluation of Very Small Corrosion Rates – II. Other Electrochemical Techniques Applied to Corrosion Steel in Concrete*. Corrosion Science. Vol. 25. 1985
14. Sagües A. *Critical Issues in Electrochemical Corrosion Measurement Techniques for Steel in Concrete*. Corrosion 91. NACE. E.U.A.1991