



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



CARACTERIZACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CONCRETOS CON MEZCLAS TERNARIAS EMPLENADO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

E.E. Maldonado-Bandala¹, F.A. Almeraya², D. Bastidas³, C. Gaona², M.A. Baltazar⁴, J.M. Bastidas³, A. Martínez Villafañe².

1 Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Mérida. Departamento de Física Aplicada. Km. 6 Antigua carretera a Progreso Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310, Mérida, Yuc., México

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

3 Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) Gregorio del Amo 8 28040 Madrid España.

4 Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Veracruzana. Zona Universitaria, Xalapa Veracruz, México.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron concretos a los que se le adicionaron cenizas volantes, micro-sílice y escoria de alto horno, con mediciones de ruido electroquímico y resistencia a la polarización lineal, con el objetivo de determinar cual de las mezclas presenta un mejor comportamiento como protección contra la corrosión del acero de refuerzo. En el desarrollo experimental se prepararon 5 mezclas y se construyeron celdas de concreto donde se le adicionó el 20% con respecto al peso de aditivos cementantes y puzolánicos, con dos varillas embebidas en la mezcla como electrodos y fueron expuestas a una solución de NaCl (3.5% en peso), durante 18 meses de exposición se monitorearon el desempeño con técnicas electroquímicas. Se observó que la mezcla que mejor desempeño como protección a la corrosión del acero de refuerzo fue la que contenía el 5% de ceniza volante y 15% de micro-silice.

Palabras claves: Corrosión, concreto, ruido electroquímico, resistencia a la polarización lineal.

ABSTRACT

In the present paper were studied concretes added with fly ash, micro-silica and ground granulated blast furnace, by means of the electrochemical noise and linear polarization, with the objective to determine as it is the mixture that better protection presents against the corrosion of the reinforcement. For the experimental processes were prepared concretes add 20% of weight with puzzolanic and cementitious additives, two iron rod were immerse in concrete, and before were exposed a NaCl solution (3.5% in weight), during 18 months were monitoring the behavior by electrochemical techniques. In the results is observe that the combination which one best protected the reinforcement agains the corrosion is the mixed with 5% of fly ash and 15% of micro-silica of sustituid.

Key words: Corrosion, concrete, electrochemical noise, linear polarization.



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre



INTRODUCCIÓN

El concreto es un material al cual se le ha dado gran importancia en la construcción de ciudades desde las primeras civilizaciones por sus excelentes características de trabajabilidad, economía, facilidad de adquisición y por sus excelentes propiedades mecánicas. Hasta la fecha se han realizado varias investigaciones en las cuales se ha tomado gran importancia al tema de la resistencia mecánica, [1]; donde solo estudiaron el efecto que tenían las mezclas endurecidas bajo esfuerzos de tensión y compresión. Sin embargo, es sabido que en el las varillas del concreto reforzado expuesto a condiciones ambientales agresivas son atacadas por los iones cloruro en ambientes marinos [2], lo cual reduce el ciclo de vida para el cual fueron diseñadas las estructuras; es por esta razón es que se ha tomado el interés por tener en cuenta los factores de durabilidad.

Con respecto a este problema, las investigaciones que generalmente se han realizado en los últimos años, después de identificar el agente que lo genera y la forma en como se produce el mecanismo, se han enfocado a la búsqueda de métodos de prevención y protección [3].

Dentro de las formas de protección en contra de la corrosión existen las que son directas al acero de refuerzo y las indirectas, dentro de las directas están la protección catódica y recubrimientos, las indirectas son parcheos, revestimientos, extracción electroquímica de cloruros, realcalinización y añadir aditivos.

Haciendo referencia a la adición de aditivos, en ésta investigación se propone el uso de materiales que son resultado de desecho industrial, como son: ceniza volante (CV), humo de sílice (MS) y escoria de alto horno (EH) para disminuir la velocidad de corrosión añadiéndolos al concreto fresco, pero solo se han hecho combinaciones binarias haciendo uso sólo un aditivo sólido de los antes mencionados con la mezcla del cemento [4], pero aún no se han realizado estudios detallados en los que se presenten mezclas ternarias que sean económica y técnicamente factibles para su uso como protección en concretos resistentes a la corrosión aumentando la durabilidad de los mismos.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El cemento utilizado en esta investigación, fue Pórtland Tipo I, de acuerdo a la norma ASTM C150-02 [5], la ceniza volante clase F es producida a partir de antracita o carbones bituminosos usados en plantas de producción energética y posee un contenido bajo en calcio, y está en conformidad dentro de la norma ASTM C618-99 [6] la micro sílice, o humo de sílice es un material puzolánico de alta reactividad, es un polvo sumamente fino, con granos aproximadamente 100 veces menores al del cemento ASTM C 1240 [7].

Diseño de mezclas y especímenes de prueba.

Se diseñaron 5 mezclas de concretos con un proporcionamiento para que cumplieran resistencias de 250 Kg/cm², con una relación agua cemento (A/C) de 0,45, con respecto a 402 kg/m³ de

cimento y las cuales se encuentran listadas en la Tabla 1, donde se observan los porcentajes de aditivos sólidos que se sustituyeron con respecto al peso del cemento.

Con estas mezclas se construyeron especímenes de concreto como se muestra en la Figura 1, las cuales se emplearon como celdas de corrosión.

Tabla 1. Nomenclatura y composición de las mezclas de prueba.

<i>Composición en porcentaje</i>				
Mezcla	CV	EH	MS	CPC
A	-	-	-	100
B	5	10	-	85
D	10	5	-	85
H	10	10	-	80
J	5	-	15	80

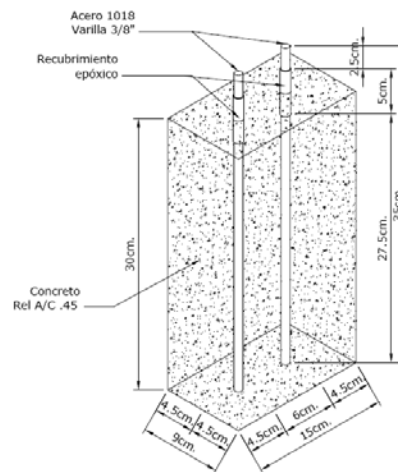


Figura 1. Especimen de prueba.

Técnicas electroquímicas.

Estas celdas se colocaron en una solución agua-NaCl al 3.5%, durante un periodo de 8 meses, en este periodo se sometieron a pruebas de Ruido electroquímico [8] tomando 1024 puntos con una lectura de un punto por segundo y Resistencia a la Polarización Lineal [9], con un potencial de inicio de -20 mV hasta un potencial final de 20 mV, y una velocidad de barrido de 10 mV/min. Estas pruebas se realizaron con un potencióstato-galvanostato/ZRA ACM Gill 8, haciendo uso de un electrodo de referencia de Cobre-Sulfato de Cobre (Cu/CuSO₄).

RESULTADOS

Análisis de densidad de corriente (I_{corr}) con Resistencia a la Polarización Lineal.

En la Figura 2, se observa que las 4 mezclas ternarias presentaron mejor comportamiento que la mezcla control A(100CPC), ya que esta se mantuvo en niveles de corrosión muy elevados llegando a presentar una densidad de corriente de $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el mes 7, disminuyendo gradualmente esta densidad para terminar en el mes 18 en un nivel de corrosión elevada. Las mezclas ternarias B(5CV-10EH-85CPC) y D(10CV-5EH-85CPC), mostraron densidades de corriente entre $0,5$ y $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, con nivel de corrosión elevado. Sin embargo, las mezclas que mejor comportamiento presentaron como protección contra la corrosión del acero de refuerzo fueron la H(10CV-10EH) y J(5CV-15MS-80CPC) ya que sus densidades de corriente fluctuaron en parámetros de $0,1$ a $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ubicándose en un nivel moderado de corrosión, lo cual comenzará a presentar agrietamientos en el concreto y por ende fallas mecánicas en un periodo entre 10 y 20 años.

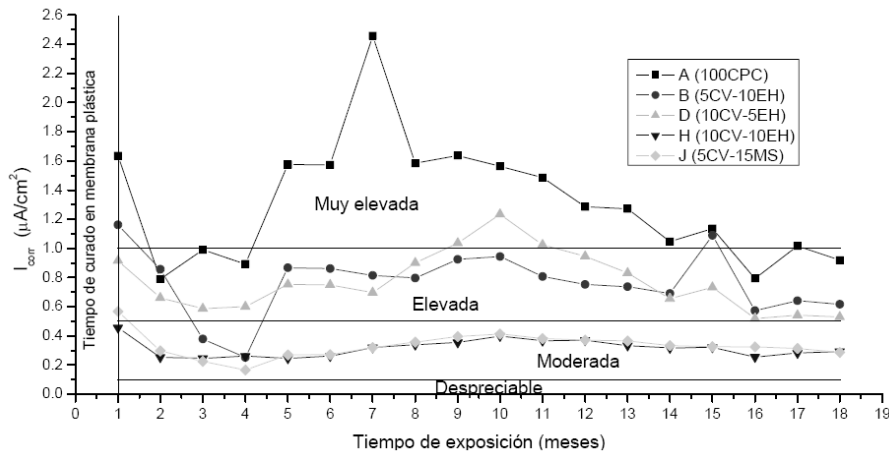


Figura 2. Densidad de corriente (I_{corr}) de las mezclas vs tiempo de exposición. Análisis con la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal.

Análisis de densidad de corriente (I_{corr}) con Ruido Electroquímico.

En la Figura 3 se tienen los resultados de la densidad de corriente frente al tiempo de exposición de los concretos ternarios evaluados en medio salino. Se puede observar notablemente, que en este medio a diferencia del agua destilada, las densidades de corriente se incrementaron. En la gráfica se observan claramente que las muestras se establecieron en tres niveles de corrosión; la que mayor demanda de corriente generó fue la mezcla control A(100CPC), el primer mes de evaluación electroquímica, mostró una densidad aproximadamente de $1,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, el sistema se protegió gradualmente disminuyendo la velocidad de corrosión hasta el mes 7; el nivel de corrosión de esta la mezcla control fue muy elevada, con daños mayores a las de las cuatro mezclas ternarias seleccionadas.

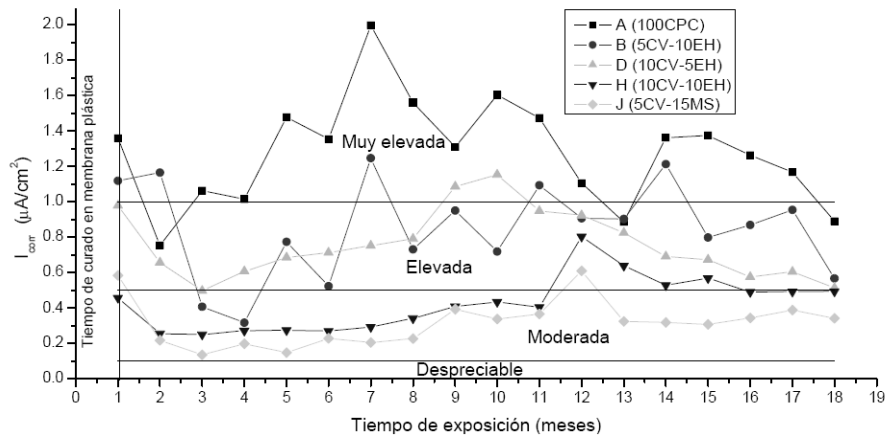


Figura 3. Densidad de corriente (I_{corr}) de las mezclas vs tiempo de exposición. Análisis con la técnica de Ruido Electroquímico.

Las mezclas B(5CV-10EH-85CPC) y D(10CV-5EH-85CPC), demostraron tener una protección moderada contra la corrosión en la varilla de refuerzo, un poco mejor que la mezcla control A(100CPC), ya que se colocaron en niveles elevados de corrosión con densidades de corriente entre 0,5 y 1,0 mA/cm². Sin embargo, los concretos ternarios H(10CV-10EH-80CPC) y J(5CV-15MS-80CPC), fueron las que tuvieron un mejor comportamiento contra la corrosión, ya que disminuyen la velocidad de corrosión, por que demandaron densidades de corriente menores, en rangos de 0,1 a 0,5 mA/cm²; la mezcla H(10CV-10EH-80CPC), paso de corrosión moderada a elevada del mes 12 al 16, autoprotigiéndose el sistema gradualmente en densidades bajas. Sin embargo la densidad de corriente de la mezcla J(5CV-15MS-80CPC) se mantuvo estable durante todo el proceso de experimentación (18 meses), colocándose en corrosión moderada.

Análisis de la morfología de corrosión mediante Ruido Electroquímico.

Kelly y Hudson, publicaron en 1996 [10], un método estadístico para deducir la morfología de corrosión que presentaban los metales después de estar expuestos en medios agresivos.

El valor estadístico utilizado para dicho fin, se realizó mediante un análisis del ruido en corriente, y es la razón de la desviación estándar con la raíz media cuadrática, llamado “índice de localización o de picado” (I.L) (Ecuación 1):

$$IL = \sigma i / i_{rms} \tag{1}$$

No sería útil sin establecer parámetros de medición que expliquen el proceso de corrosión generado, las cuales se colocan en la Tabla 2.

Tabla 2. Tipo de corrosión en función del Índice de Localización (I.L).

Índice de Localización (I.L)	Tipo de Corrosión
0,001 – 0,01	Generalizada



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



$\geq 0,01 - 0,1$	Mixta
$0,1 - 1,0$	Localizada
$> 1,0$	Iniciación de picado

Los resultados de morfología de corrosión para los especímenes inmersos en una solución de NaCl al 3,5%, se exponen en la Figura 4, y se observa claramente que la mezcla control A(100CPC), presenta corrosión localizada. Las mezclas B(5CV-10 EH-85CPC), D(10CV-5EH-85CPC) y H(10CV-10EH-80CPC), mediante el análisis estadístico de la corriente mediante el método no estacionario, indica que se encuentran en una corrosión mixta. Sin embargo la mezcla J(5CV-15MS-85CPC), tuvo un mejor comportamiento ya que la demanda de corriente no se acumuló en una zona puntual, de esta manera su corrosión fue generalizada.

Se observa que la adición de escoria granulada de alto horno no produce grandes cambios para la mejora a la resistencia a la corrosión. Sin embargo los materiales puzolánicos, como la ceniza volante y la microsíllice, si hacen notarse en los cambios como ayuda al cemento Portland para aumentar la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado.

Empleando RPL, se encontró que las mezclas ternarias con materiales puzolánicos aumentaron resistencia eléctrica de la matriz del concreto [11,12], especialmente la J(5CV-15MS), consecuentemente decrece la difusión de los cloruros. Particularmente con la ceniza volante (CV) se ha demostrado que se lleva a una disminución del nivel umbral de cloruros [13]. Sin embargo actualmente hay pocos trabajos relacionados con la influencia puzolánica en la cinética de corrosión del concreto reforzado.

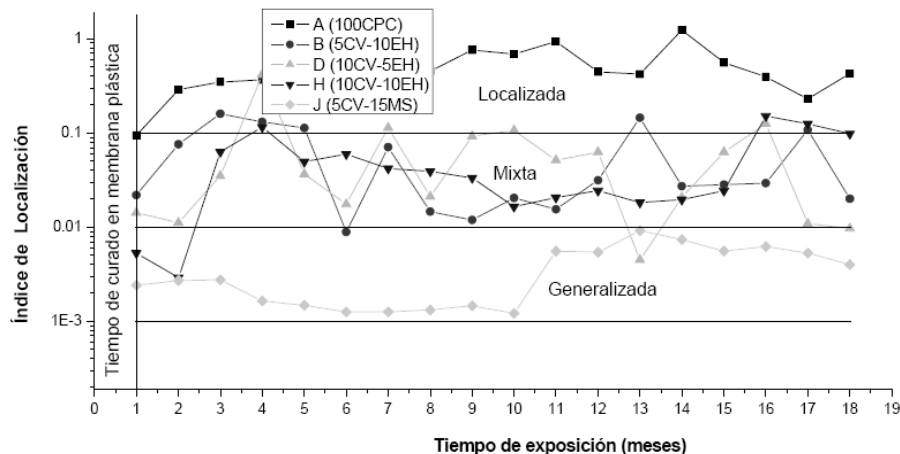


Figura 4. Índice de localización vs tiempo de exposición.

Las pequeñas partículas de las adiciones demostrado con la técnica de granulometría láser, genera una gran cantidad de sitios de nucleación para la precipitación de los sitios de hidratación. Esto



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



acelera y formará cristales más pequeños de CSH [14]. La microsílíce (MS), reduce el número de poros grandes y aumenta la probabilidad de transformar los poros continuos en discontinuos. Por lo tanto todos estos mecanismos hacen a la microestructura de la masa más homogénea y más densa.

Los efectos puzolánicos combinado con el llenado de los vacíos, son también válidos en la zona de transición de la pasta-agregado. El efecto puzolánico elimina el Ca(OH)_2 , de la zona de transición [15], y ayuda a la transformación de enlaces entre las partículas envueltas por material puzolánico en la zona de transición para formar una saturación adicional de CSH [16].

Los procesos de pasividad de los especímenes con materiales puzolánicos tal y como se demostró en potenciales y las bajas velocidades de corrosión, se pueden atribuir a la baja cantidad de cloruros libres. El Al_2O_3 , presente en estos materiales aditivos, reaccionan con los cloruros del medio de exposición produciendo cloroaluminatos, reduciendo la cantidad de cloruros libres [17].

Los cloruros libres disueltos en la fase acuosa de los poros del concreto, causan la corrosión del acero [18]. Además de esto, la reducción de la alcalinidad del concreto causado por las cenizas volantes no aceleran la corrosión del acero de refuerzo, por la misma reducción e ingreso de los iones cloruro [19].

Tabla 1. Clasificación de I_{corr} en términos de vida útil¹.

<i>I_{corr} ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)</i>	<i>Nivel de Corrosión</i>
< 0.1	Despreciable
0.1 – 0.5	Moderada
0.5 – 1.0	Elevada
> 1.0	Muy elevada

CONCLUSIONES

- En solución al 3.5% de NaCl, las mezclas J(5CV-15MS-85CPC) y H(10CV-10EH-80CPC) presentaron velocidades de corrosión moderadas durante todo el periodo de evaluación. La mezcla A(100CPC) presentó muy elevadas velocidades de corrosión.
- La intensidad de corriente (I_{corr}) decrece con el uso de mezclas ternarias, en especial las mezclas con un 20% de sustitución de CPO: H(10CV-10EH-80CPO) y la J(5CV-15MS-80CPO) situándose en niveles moderados de corrosión.
- De acuerdo a los resultados obtenidos con el análisis estadístico de ruido electroquímico, se



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



observó que la mezcla control A(100%CPC) presentó corrosión localizada, mientras que el comportamiento de las demás mezclas fue de corrosión mixta. Sin embargo, la mezcla J(5CV-15MS-80CPC) presentó corrosión generalizada.

- El uso de aditivos minerales como la CV, MS, EH, es benéfico para el uso en la industria de la construcción, ya que otorgan beneficios tecnológicamente factibles para suministrar mayor protección contra la corrosión.
- Es factible el uso de las mezclas ternarias con altas cantidades de MS, ya que proporciona beneficios en cuanto a resistencia contra la corrosión en las estructuras de concreto reforzado.
- La mezcla J(5CV-15MS-80CPC) presentó los mejores resultados como protección contra la corrosión de la varilla de refuerzo.

REFERENCIAS

1. Yazici H, Aydin S, Yiğiter H, Baradan B. *Cement and Concrete Research*, 2005; **35** (6): 1122–1127
2. Chalee W, Teekavanit M, Kiattikomol K, Siripanichgorn A, Jaturapitakkul C. *Construction and Building Materials*. 2007; **21** (5): 965–971
3. Núñez R.E, Maldonado E, Gaona C, Uruchurtu J, Chacón-Nava J, Almeraya-Calderón, Barrios C, Martínez-Villafañe A. “Ruido electroquímico en concretos con mezclas ternarias”. *En Congreso Iberoamericano de metalurgia y Materiales (IBEROMET) 2006* Habana (Cuba).
4. Videm K *Corrosion Science*, 2007; **49** (4): 1702–1717
5. ASTM C150-99, *Standard Specification for Portland Cement*, Vol. 14.01 Conshohocken (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
6. ASTM C618-99, *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete*, Vol. 14.01 Conshohocken (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
7. ASTM C 1240, *Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures*, Annual Book of ASTM Standards volume information West Conshohocken (EE.UU): American Society for Testing and Materials 2005.
8. Cottis, R., Turgoose, S. 1999. *Electrochemical Impedance and Noise* Houston TX, (EE.UU.) 1999.
9. ASTM G59-97, *Standard Test for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, Vol. 03.02 Conshohocken (EE.UU): American Society for Testing and Materials, 1997.
10. Kelly R.G, Inman M.E, Hudson J.L. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion*



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



- Applications, *ASTM STP-1277*. ASTM Philadelphia (EE:UU) 1996, p 101-113
11. Fajardo G, Valdez P, Pacheco J. *Construction and Building Materials* (2008), doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.02.023
 12. Sun W, Y. Zhang, Liu S, Zhang Y. *Cement and concrete Research*, 2004; **34** (10) 1781-1785
 13. Thomas M.D. *Cement and Concrete Research*, 1996; **26** (4): 513-519.
 14. Isaia G.C, Gastaldini A.L.G, Moraes R. *Cement & Concrete Composites*, 2003; **25** (1): 69-76.
 15. Goldman A, Bentur A, *Cement and Concrete Research*, 1993; **23** (4): 962-972.
 16. M.J. Shannag M.J. *Cement & Concrete Composites*, 2000; **22** (6): 399-406.
 17. Shiqun L.I, Roy D.M. *Cement and Concrete Research*, 1986; **16** (5):749–759.
 18. Hussain S.E, Gahtani A.S, Rasheeduzzafar, *ACI Mater. Journal* , 1996; **94** (6): 534–538.
 19. Saraswathy V, Song H,W. *Materials Chemistry and Physics*, 2007; **104** (2-3): 356-361.