



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



EFFECTO DE LA CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EN LA DIFUSIÓN E INTERACCIÓN DE ELEMENTOS Y COMPUESTOS DEL CONCRETO EN AMBIENTE TROPICAL MARINO

J.M. Mendoza-Rangel¹, P. Castro-Borges¹, P. Quintana-Owen¹, D. Huerta-Quintanilla¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Mérida.
Carretera Antigua a Progreso, Km. 6, A.P. 73 Cordemex, C.P. 97310, Mérida, Yucatán, México.

RESUMEN

Predecir actualmente el comportamiento de las estructuras es muy complicado debido a la diversidad de factores y fenómenos que influyen en ella. Uno de estos fenómenos es la interacción entre elementos y compuestos del concreto, como los cloruros que se difunden a través de él y los compuestos que se forman como consecuencia de la corrosión del acero de refuerzo. El objetivo de este trabajo es discutir dicha interacción, contando con probetas de concreto reforzado expuestas a ambiente marino desde 1993, y de las cuales se obtuvieron datos de ensayos químicos, electroquímicos y de caracterización. Los resultados mostraron que mediante MEB, EDAX y DRX se puede obtener información que revela diferentes elementos que han migrado en cada una de las etapas de la vida de servicio, mismos que se pueden incluir en un modelo matemático para predecir el comportamiento de la estructura.

Palabras clave: Concreto, corrosión, cloruros, vida de servicio.

ABSTRACT

Nowadays prediction of structures' performance is complex because of the influence of different factors. One of the phenomena occurring in each of the service life stages is the interaction among elements and compounds of concrete like those formed as a consequence of reinforcement corrosion and chlorides. Discussing such an interaction is the objective of this work. Reinforced concrete specimens had been exposed since 1993 in the tropical marine. Chemical and Electrochemical techniques had been used to obtain chlorides as well as corrosion potential and rate respectively. Chloride profiles results showed a variable behavior with time, which complicates service life predictions of concrete. SEM, EDAX and XRD analysis of elements produced at different stages of the service life, together with chemical and electrochemical information were analysed and revealed that different elements have migrated in each of the service life stages. This information can be taken into account to predict with better results remaining service life in function of determined age of concrete.

Keywords: Concrete, corrosion, chlorides, service life.



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



INTRODUCCIÓN

Desde 1981 la vida de servicio del concreto reforzado se ha clasificado en dos etapas: Iniciación y Propagación¹. Sin embargo debido a la complejidad de los nuevos materiales, a los cambios ambientales, entre otros factores, es que se han desarrollado nuevos enfoques que dividen a la vida de servicio en varias etapas² para tratar de manera más específica los fenómenos que se presentan en cada etapa y así adecuarse a las nuevas circunstancias que afectan al concreto armado. El proceso de corrosión es un problema frecuente que es más común en ambientes marinos y en lugares muy fríos en donde se utilizan sales de deshielo. Dos son las principales causas de la corrosión del acero en el concreto reforzado: la carbonatación y los iones cloruro³. Si el pH del concreto decae por debajo de nueve, o si el contenido de cloruros excede de un cierto valor crítico (umbral de cloruros), la película pasiva y la protección contra la corrosión se perderán. Bajo estas condiciones, se forman productos de corrosión con un volumen mayor que el volumen del acero, y generan tensiones internas que producen falla en la cobertura de concreto por fractura o desconchamiento.

En la literatura la información respecto a las características de los productos de corrosión del acero en el concreto no es muy común. Sin embargo, en cuanto a las propiedades de aceros expuestos a la atmósfera, varios autores⁴⁻¹³ han encontrado que los principales componentes de estos productos son oxihidróxidos de hierro [FeOOH], óxidos ferricos o hematita [Fe₂O₃] y magnetita [Fe₃O₄].

El proceso de corrosión en aceros expuestos a la atmósfera puede ser diferente al proceso de corrosión que se presenta en los aceros en el concreto, y en la literatura¹⁴, en estudios de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) realizados en la interfase pasta-acero, se muestra que los productos de reacción consisten de óxidos de hierro y complejos oxiclорuros, especialmente en ambiente marino. Un cloruro básico de hierro [3Fe(OH)₂•FeCl₂] se forma, el cual después se descompone para producir akaganeita [β-FeOOH] e hidróxido de hierro [FeOOH]¹⁵. En otro artículo¹⁶, se reportó que los productos finales de corrosión son magnetita [Fe₃O₄] y coincide con el artículo anterior en la formación de akaganeita [β-FeOOH]. La presencia de akaganeita en los productos de corrosión es relacionada con la presencia de iones cloruro en el concreto¹⁷.

La finalidad de este trabajo es analizar la interacción de elementos y compuestos que se encuentran presentes, no solo en la interfase pasta-acero, sino también en la pasta de concreto como consecuencia de la carbonatación, del ingreso de iones cloruro y la corrosión y sus productos, y su influencia en la vida de servicio de la estructura, que puede permitir en el futuro, su inclusión en modelos de predicción. Todo esto con la ayuda de técnicas químicas, electroquímicas y de caracterización (MEB, EDAX y DRX), en muestras obtenidas de probetas que se encuentran expuestas a ambiente marino desde 1993.

DISEÑO EXPERIMENTAL

Se tienen cilindros de concreto simple y de concreto armado expuestos a ambiente tropical marino en el Puerto de Progreso, Yucatán (21°18' N, 89°39' W), desde 1993¹⁸. Los especímenes fueron expuestos de forma vertical a 100 m de la costa y contienen varias relaciones agua/cemento (a/c) y tiempos de curado (fig. 1). Las probetas en estudio son de concreto de resistencia de 30 MPa, relación a/c de 0.50 y un día de curado. Se analizaron dos tipos de probetas, unas con acero (9.5 mm) y otras sin acero. Las probetas reforzadas antes de la exposición, fueron pintadas con pintura epóxica en los extremos del cilindro con la finalidad de limitar la acción de los cloruros solamente en la dirección radial (fig. 2).



Fig. 1.- Probetas en exposición a ambiente marino.

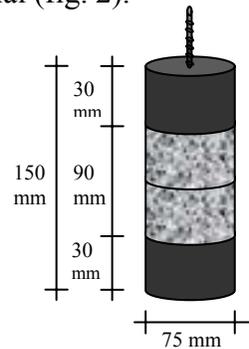


Fig. 2.- Esquema de probeta

Ensayos químicos

Se realizaron desde el inicio de su exposición al ambiente marino hasta la fecha. Uno de estos ensayos químicos consiste en la determinación de cloruros. Para tal fin, se cortan de los cilindros sin acero rodajas de 1 cm de espesor las cuales se perforan a diferentes profundidades (fig. 3). De los polvos que resultan de las perforaciones, una parte se utiliza para extraer y determinar cloruros, cuyo contenido se obtiene mediante la técnica de extracción ácida (normas ASTM C 114 y UNE 217-91). La concentración de cloruros totales fue determinada por medio de la técnica de ión selectivo y electrodos de referencia (Orion ®, modelos 9417-00 y 9002-00, respectivamente). Otro ensayo químico realizado es la determinación de la profundidad de carbonatación mediante la técnica de indicador de fenoltaleína. Para ello, también se cortan rodajas, las cuales, inmediatamente después de cortadas, se limpian de polvo sobrante con una brocha y se rocían con el indicador. Este muestra a través de un color violeta que el pH del concreto es mayor de 9 y que por lo tanto no está carbonatado. Pero, si el indicador no muestra ningún color, es que el pH es menor de 9 y que entonces el concreto está carbonatado.

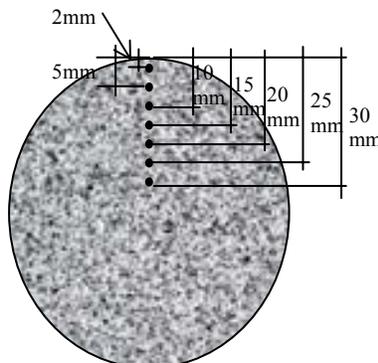


Fig. 3.- Esquema para obtener concentración de cloruros.

Ensayos electroquímicos

Se midieron, de acuerdo a la norma ASTM C-876, potenciales y velocidades de corrosión mediante la técnica de resistencia a la polarización (R_p)¹⁹. Estas pruebas se hicieron solamente a las probetas que contienen acero. Los ensayos electroquímicos fueron realizados con un potencióstato/galvanostato PC3 ZRA. El electrodo de trabajo fue el acero de refuerzo y se utilizó un electrodo de titanio interno como electrodo de referencia, el cual era calibrado versus un electrodo saturado de calomel²⁰ (fig. 4).

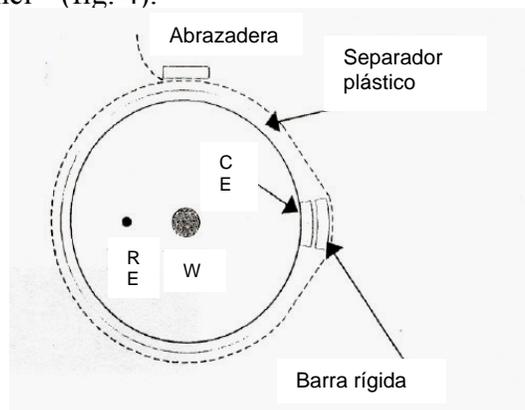


Fig. 4.- Esquema de celda.

Ensayos de caracterización

Microscopía electrónica de barrido (MEB). Mediante esta técnica se observaron los productos de corrosión en el acero de refuerzo, así como, utilizando EDAX se determinaron los elementos presentes tanto en la superficie del acero como en la interfase pasta-acero. También se le hizo el mismo análisis a la pasta de concreto a diferentes profundidades para saber que elementos se encontraban y en que cantidades. Para tal efecto se cortaron rodajas en el centro de la probeta y de éstas se cortaron muestras (fig. 5). El equipo utilizado fue un Phillips XL30S.

Difracción de rayos X. Mediante esta técnica se determinaron los productos de corrosión, así como los compuestos formados debido a la interacción de estos compuestos con otros elementos y de la carbonatación, tanto en la interfase pasta-acero como en la pasta de concreto. Para ello, se utilizaron polvos obtenidos de la misma manera que para la determinación de la concentración de cloruros. El equipo utilizado fue un Siemens D5000.

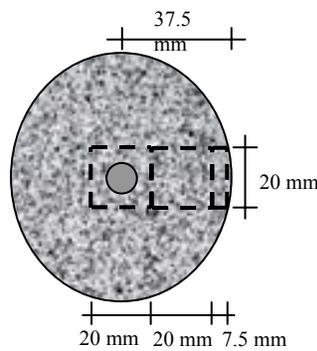


Fig. 5.- Corte de muestras para análisis MEB.

RESULTADOS

Las técnicas de análisis químico y electroquímico indicaron el momento en que ocurrió la despasivación del acero y en consecuencia el inicio de la corrosión. Desde antes de la exposición de los cilindros a ambiente marino, se realizó la determinación del contenido de cloruros en ellos a las profundidades antes mencionadas para tener un patrón de comparación. Posteriormente se determinaron a diferentes tiempos de exposición y se construyeron sus perfiles.

De acuerdo con algunos autores²¹, el umbral de cloruros libres necesario para despasivar el acero de refuerzo, está en el rango de 0.39-1.16 % por peso de cemento. En la tabla 1 se muestran los datos obtenidos de concentración de cloruros en cada etapa y se puede observar el valor de 0.405% a los 126 meses a la profundidad de 30 mm, que es a la que se encuentra el acero, indicándonos así, que es probable que el acero ya esté despasivado. Se puede observar en la gráfica (fig. 6) el comportamiento de los cloruros con el paso del tiempo. La forma de este tipo de perfiles, ya se ha discutido en la literatura²².

De la prueba de carbonatación, se observó el concreto carbonatado hasta 20 mm (fig. 7), lo que indicó que el pH había bajado de 9 y que por lo tanto los cloruros tenían mayor facilidad para difundirse en la pasta de concreto, tal y cómo se mostró en los perfiles de cloruros.

Tabla 1.
 Contenido de cloruros en % por peso de cemento

a/c	Prof. (mm)	0 Meses	24 Meses	45 Meses	78 Meses	126 Meses
0.5	2	0.09	0.23	0.18	0.06	0.23
	5	0.07	0.23	0.19	0.11	0.22
	10	0.09	0.46	0.30	0.22	0.37
	15	0.09	0.44	0.57	0.19	0.24
	20	0.09	0.46	0.43	0.26	0.26
	25	0.08	0.24	0.45	0.21	0.62
	30	0.14	0.22	0.20	0.17	0.41

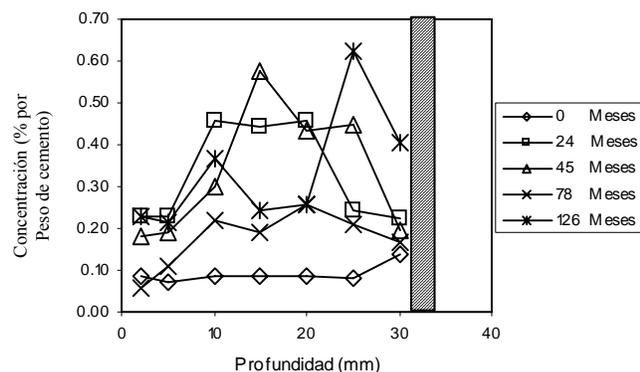


Fig. 6.- Concentración de Cl⁻ a dif. prof.



Fig. 7.- Prueba de carbonatación.

Para corroborar los resultados de los ensayos químicos, se realizaron los ensayos electroquímicos, que consistieron en la medición de potenciales y velocidades de corrosión mediante la técnica de Resistencia a la Polarización (R_p). Es sabido que potenciales entre -200 y -400 mV con respecto al electrodo calomelanos son un indicio de corrosión del acero. Se puede observar en la grafica (fig. 8) las fluctuaciones del potencial de corrosión con respecto al tiempo, y se puede apreciar que en dos ocasiones, a los 60 meses y a los 132 meses el potencial de corrosión del acero en la probeta se encontraba en ese rango, pero luego se recupera y se va hacia potenciales más positivos, por lo que es necesario comprobar la información con la medición de la densidad de corriente de corrosión en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ lo que nos indicará de manera más certera si existe corrosión o no en el acero de refuerzo. Para ello, también se sabe²³⁻²⁴ que existe corrosión en un acero cuando la densidad de corriente de corrosión es mayor de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Se puede observar (fig. 9) el comportamiento de la velocidad de corrosión con respecto al tiempo y se aprecia que a partir de 142 meses (4260 días) la densidad de corriente es superior a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, siendo esto una señal de que ya había corrosión en el acero de refuerzo y que por lo tanto ya tendríamos productos de corrosión en la interfase e incluso se podría tener difusión de otros elementos desde el interior hacia el exterior. Una gráfica de densidad de corriente acumulada (fig. 10) fue construida para analizar la velocidad de corrosión y verificar el aumento de ella a través del tiempo. Se observa que la velocidad de corrosión va aumentando progresivamente y de manera constante hasta los 142 meses (4260 días) en donde incrementa de manera más importante, en concordancia con los resultados de la velocidad de corrosión puntual (fig. 9) y corroborando una vez más que la corrosión del acero de refuerzo ha iniciado.

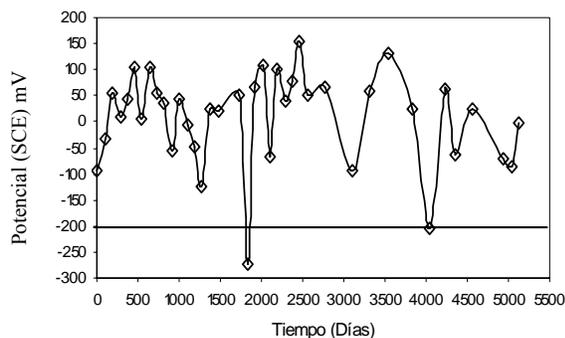


Fig. 8.- Fluctuación de potenciales.

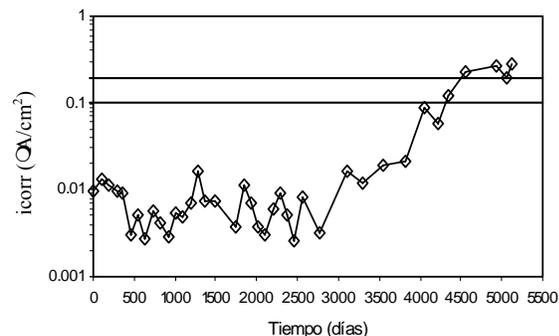
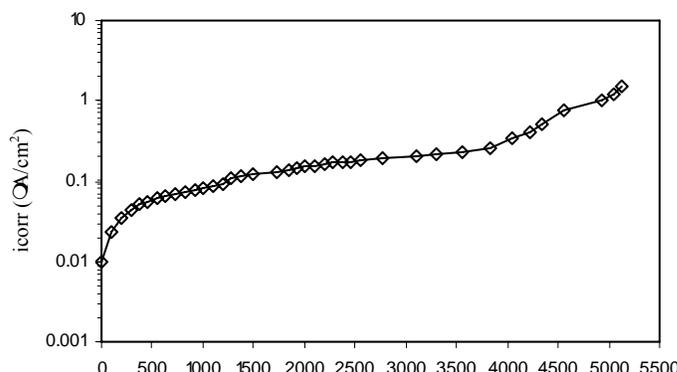


Fig.9.- Fluctuación de velocidades de corrosión.



Para corroborar que elementos se tenían tanto en la interfase pasta-acero, como en la pasta de concreto, se utilizó la técnica de MEB con su respectivo análisis elemental EDAX. En dicho análisis (fig. 11) se muestra la cantidad de elementos presentes en la interfase y su proporción (con el tamaño de pico) a diferentes profundidades, donde destacan el Ca, Fe, O, Si y Al, presentes en el concreto y la interfase. Se muestran gráficas EDAX (figs. 12-14) con los elementos encontrados a 30, 25 y 20 mm de profundidad. Mediante DRX (figs. 15-17) a las mismas profundidades, se determinaron las fases y compuestos formados por la corrosión, destacándose la magnetita, akaganeita, goethita, portlandita y los compuestos propios del concreto como la alita y belita.

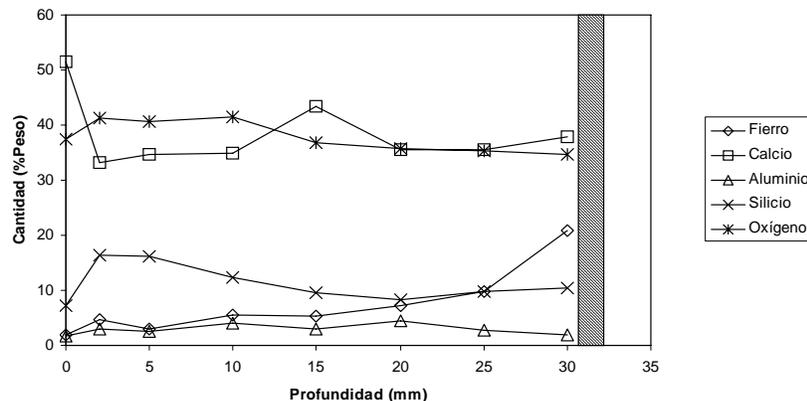


Fig.11.- Cantidad en % en peso de elementos presentes en la pasta de concreto

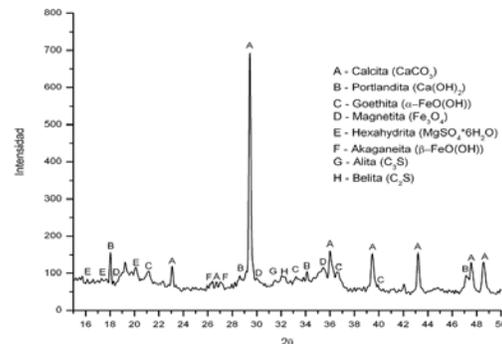
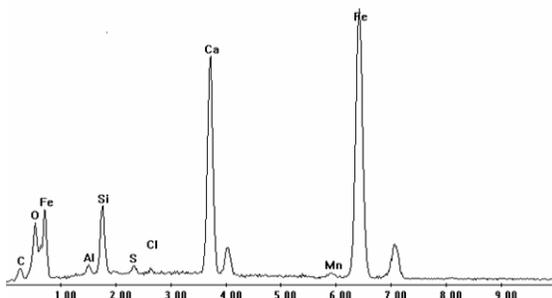


Fig.12.- Análisis de EDAX en la interfase concreto-acero a 30 mm prof.

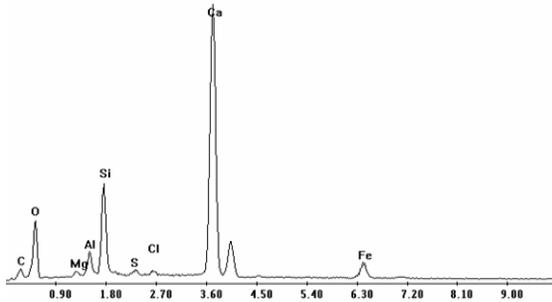


Fig.13.- Análisis de EDAX en la pasta de concreto a 25 mm

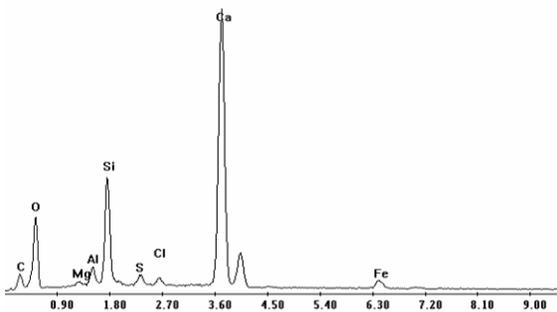


Fig.14.- Análisis de EDAX en la pasta de concreto a 20 mm

Fig.15.- DRX a 30 mm de prof. en la interfase concreto-acero

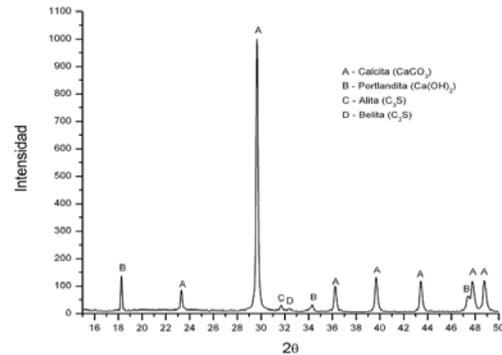


Fig.16.- DRX a 25 mm de prof. en el concreto

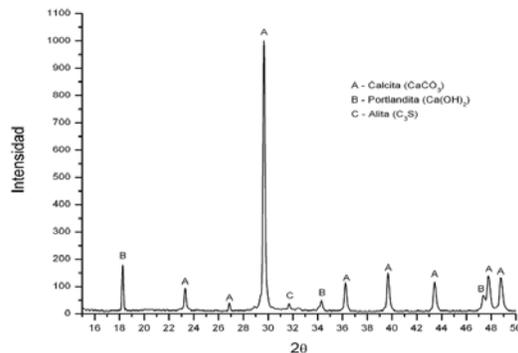


Fig.17.- DRX a 20 mm de prof. en el concreto

DISCUSIÓN

El ión cloruro se difunde desde el exterior hacia el interior de la probeta a través del concreto, produciendo la ruptura de la capa pasiva e iniciando la corrosión del acero, se forman productos como los oxiclорuros e hidróxidos de hierro que a su vez, desprenden iones hierro, los cuales se difunden desde el interior hacia el exterior. Otros elementos como aluminio y silicio también se difunden a través de la pasta de concreto desde el acero hacia el exterior. En la figura 11 se observa el comportamiento de los diferentes elementos encontrados por EDAX a las profundidades antes especificadas, encontrándose, que el hierro conforme avanza al exterior va disminuyendo su contenido.

Por otro lado, en la figura 11 se puede observar que la cantidad de silicio va disminuyendo conforme aumenta la profundidad hasta llegar a un mínimo a los 20 mm, para después comenzar a aumentar nuevamente. El silicio es un elemento propio del cemento y se encuentra en compuestos como la alita [C₃S] y la belita [C₂S]. De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas químicas, se encontró que se tenía una carbonatación de 20 mm, que coincide con este fenómeno. Lo cual quiere decir, que probablemente la alita y la belita se disuelvan por efecto de



3er Congreso Nacional ALCONPAT 2008

Chihuahua; Chih. México
Del 12 al 14 de Noviembre



la carbonatación y se combinen con la portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ para formar carbonato de calcio $[\text{CaCO}_3]$, ya que en la figura 10 se puede ver en el mismo punto una disminución en el calcio.

Las gráficas de DRX (figs. 15-17) corroboran los datos obtenidos por MEB. Se aprecia que en la interfase concreto-acero (a 30 mm) se forman compuestos típicos de productos de corrosión como magnetita, goethita y akaganeita, así como carbonato de calcio; También se observan portlandita, alita, belita y hexahidrita. La detección de akaganeita confirma la presencia de cloruros en la interfase y en el acero mismo. A 25 y 20 mm de profundidad ya no se encuentran los productos de corrosión, aunque por EDAX se detecta fierro. Sin embargo, es probable que la cantidad de estos productos sea muy pequeña para ser detectados por esta técnica, pero se aprecia que la calcita aumenta y la belita desaparece (20 mm), lo que es congruente con las pruebas de carbonatación.

Se observa que la interacción entre elementos y compuestos del concreto armado con los agentes agresivos del medio ambiente, así como con los productos de corrosión, ejercen una importante influencia en la vida de servicio de las estructuras al producir cambios en la estructura interna en diferentes etapas en el tiempo, que pueden beneficiar o perjudicar el desempeño futuro, y que la mayoría de las veces no son tomados en cuenta, teniendo como consecuencia comportamientos inesperados.

Los datos hasta ahora recabados, permiten pensar que estos fenómenos químicos y electroquímicos, así como el comportamiento de los elementos presentes en el concreto armado, influyen de manera importante en la vida de servicio de las estructuras y explican de alguna manera, el porque no se podría proponer un modelo de predicción de vida de servicio de manera global. De ahí la importancia que reviste el enfoque de varias etapas de vida útil, ya que nos permitiría modelar por cada etapa los fenómenos que sólo en esa etapa intervienen, siendo más precisos. Un ejemplo de esto, es el hecho del comportamiento del silicio ante la carbonatación que ya se discutió en los párrafos anteriores.

CONCLUSIONES

Las conclusiones presentadas aquí aplican a las condiciones ensayadas, debiendo ser cuidadosa su extrapolación a otras circunstancias.

Con la información discutida se puede concluir que herramientas como MEB y DRX pueden aportar información valiosa para hallar correspondencia con resultados de pruebas químicas y electroquímicas. A su vez, con ello se vislumbra mayor precisión en los modelos de predicción de vida de servicio, y en particular si se toman en cuenta enfoques que la dividan en varias etapas.

La influencia de las interacciones entre elementos y compuestos en la vida de servicio de las estructuras, como puede concluirse de este artículo, es un factor importante a tomarse en



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



consideración cuando se intenta diseñar y construir por durabilidad, ya que esta influencia afecta directamente en el desempeño del concreto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo parcial de CONACYT mediante los proyectos: Ciencia Básica 57420 y CIAM 54826 y J.M. Mendoza-Rangel agradece la beca para estudios de doctorado (beca 173314). Los autores agradecen a la Ing. Mercedes Balancán Zapata por su apoyo en los ensayos químicos y electroquímicos.

REFERENCIAS

1. K. Tuutti: "Corrosion of steel in concrete", CIB, Research report 4, Stockholm, (1982).
2. P. Castro-Borges, P. Helene, "Service Life of Reinforced Concrete Structures. New Approach", ECS Transactions, Vol. 3, No. 13, ISBN 978-1-56677-540-3, (2007), pp. 9-14.
3. C. P. Page, K. W. J. Treadaway, "Aspects of the Electrochemistry of Steel in Concrete", Nature vol. 297, (1982), pp. 109-115.
4. H. Leidheiser Jr., S. Music, "The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer spectroscopy" Corrosion Science, vol. 22, (1982), pp. 1089-1096.
5. Jr. Leidheiser, I. Czakó-Nagy, "A Moessbauer spectroscopic study of rust formed during simulated atmospheric corrosion" Corrosion Science, vol. 24, (1984), pp. 569-577.
6. J. Keiser, C. Brown, R. Heidersbach, "Characterization of the Passive Film formed on Weathering Steels" Corrosion Science, vol. 23, (1983), pp. 251-259.
7. J.B. Johnson, P. Elliot, M.A. Winterbottom, G. C. Wood, "Short-term atmospheric corrosion of mild steel at two weather and pollution monitored sites" Corrosion Science, vol. 17, (1977), pp. 691-700.
8. M. Stratmann, K. Hoffman, "In situ Mößbauer spectroscopic study of reactions within rust layers", Corrosion Science, vol. 29, (1989), pp. 1329-1352.
9. J. Ávila-Mendoza, J.M. Flores, U.C. Castillo, "Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete" Corrosion, vol. 50, (1994), pp. 879-885.
10. H.E. Townsend, T.C. Simpson, G.L. Johnson, "Structure of Rust on Weathering Steel in Rural and Industrial Environments" Corrosion, vol. 50, (1994), pp. 546-554.
11. A.V. Ramesh Kumar, R. Balasubramanian, "Corrosion product analysis of corrosion resistant ancient indian iron" Corrosion Science, vol. 40, (1998), pp. 1169-1178.
12. S.J. Cook, R. Balasubramanian, M. Yamashita, "The role of goethite in the formation of the protective corrosion layer on steels" Hyperfine Interact., vol. 122, (1999), pp. 59-70.
13. T. Kamimura, T. Doi, T. Tazaki, K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Nasu, "Investigation of rust formed in steels exposed in an industrial environment", in: Second International Conference on Environment Sensitive Cracking and Corrosion Damage, Hiroshima, Japan, (2001), pp. 190-196.



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



14. D.A. Koleva, J. Hu, A.L.A. Fraaij, K. van Breugel, J.H.W. de Wit, "Microstructural analysis of plain and reinforced mortars under chloride-induced deterioration", *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, (2007), pp. 604-617.
15. V.S. Ramachandran, *Concrete Science*, Noyes/William Andrew, Norwich, (2001), Ch. 7.
16. B.K. Jain, A. Sing, K. Chandra, I.P. Saraswat, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16, (1977), pp. 2121-2123.
17. B. Kounde, A. Raharinaivo, A.A. Olowe, D. Rezel, Ph. Bauer, J.M.R. Genin, "Mossbauer characterization of the corrosion products of steels in civil works: Suspension bridge and reinforced concrete", *Hyperfine Interact.*, vol. 46, (1989), pp. 421-428.
18. P. Castro Borges, "Difusión y Corrosión por Iones Cloruro en el Concreto Reforzado", Tesis Doctoral, UNAM, (1995)
19. J.A. González, C. Andrade, C. Alonso, S. Feliu, "Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar" *Cem. Concr. Res.*, vol. 25 (2), (1995), pp. 257-264.
20. P. Castro, A.A. Sagues, E.I. Moreno, J. Genescá, "Characterization of Activated Titanium Solid Reference Electrodes for Corrosion Testing of Steel in Concrete", *Corrosion Science*, vol. 52, (1996), pp. 609-617.
21. C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro, "Chloride Threshold values to Depassivate Reinforcing Bars Embedded in a Standardized OPC Mortar", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, (2000), pp. 1047-1055.
22. P. Castro, O.T. De Rincón, E.J. Pazini, "Interpretation of Chloride Profiles from Concrete Exposed to Tropical Marine Environments", *Cement and Concrete Research*, vol. 31, (2001), pp. 529-537.
23. J.A. González, S. Algaba, C. Andrade, "Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete", *Br Corros J*, vol. 15 (3), (1980), pp. 135-139.
24. J.A. González, C. Andrade, C. Alonso, S. Feliu, "Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcement", *Cem Concr Res*, vol. 25 (2), (1995), pp. 257-264.