



**12-14 de Noviembre del 2012**  
**Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa**

## **ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DEL CONCRETO CON CEMENTO CPC EN PRESENCIA DE SULFATO DE SODIO, CALCIO Y MAGNESIO.**

F. Almeraya Calderón<sup>1</sup>., V. Morales R<sup>3</sup>. D. Pérez B.<sup>1</sup>., V. M.A. Baltazar Z<sup>2</sup>., J.A. Cabral M<sup>1</sup>., J. Castañeda A.<sup>3</sup>., P. Zambrano Robledo<sup>1</sup>., U. M. García P<sup>1</sup>., C. Gaona Tiburcio<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>**Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL.** Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,  
**FIME Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica, CIIA**  
Carretera a Salinas Victoria Km. 23. Apocada. Nuevo León. México.

<sup>2</sup>**Universidad Veracruzana,** Facultad de Ingeniería Civil-Xalapa,  
Circuito Gonzalo Aguirre Beltrán s/n, Zona Universitaria 91090, Xalapa, Veracruz, México.

<sup>3</sup>**Universidad Autónoma de Chihuahua.** Circuito Universitario s/n. Chihuahua, Chih. México.

### **RESUMEN**

En este trabajo se estudio el comportamiento de la corrosión del concreto reforzado en presencia de sulfatos: Los concretos elaborados fueron con cemento portland ordinario CPO y cemento portland compuesto CPC y con dos relaciones agua/cemento (0.45 y 0.65). Los especímenes fueron cilindros de 15 x 30 cm. La exposición de los especímenes se realizo en soluciones electrolíticas con sulfato de Calcio, Magnesio y Sodio al 3.5 %. Se programaron cuatro tiempos de exposición (Curado, Inmersión, Inmersión-secado al aire y Humectación-secado al aire). Este estudio tuvo una duración de 17 semanas. Las técnicas empleadas fueron: Potenciales de corrosión conforme lo marca la norma ASTM C876 estas mediciones se hicieron con un electrodo de referencia de cobre sulfato de cobre. Esta medición es para saber cuál es su tendencia hacia corrosión y Medición de la velocidad de corrosión con la técnica de Ruido Electroquímico con base a ASTM G199. Los potenciales de corrosión indican que la probabilidad de corrosión esta en incertidumbre. La velocidad de corrosión esta en el orden de  $10^{-3}$  mm/año lo que representa un riesgo de daño despreciable, el índice de localización indica una corrosión mixta y el medio más agresivo resulto ser el Sulfato de Calcio.

Palabras clave: Corrosión, Sulfatos, Concreto.

## INTRODUCCIÓN.

Analizar las reacciones de hidratación del cemento y especialmente el proceso de fraguado, debe estudiarse la reacción entre  $C_3A$  y yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) y de la formación siguiente de sulfoaluminato de calcio. En el cemento endurecido, el hidrato de aluminato de calcio puede reaccionar en forma similar con una sal de sulfato derivada del exterior del concreto: el producto de adición es sulfoaluminato de calcio, que se forma dentro del sistema de pasta hidratada de cemento. La desintegración gradual del concreto resulta porque el aumento en el volumen de la fase sólida es de 227 por ciento. Un segundo tipo de reacción es el cambio de base entre el hidróxido de calcio y los sulfatos, que da por resultado la formación de yeso con un aumento de 124 por ciento en el volumen de la fase sólida.

Estas reacciones son conocidas como ataques de sulfatos. Las sales particularmente activas son de sulfato de magnesio y sulfato de sodio. El ataque de sulfatos se acelera en forma importante si es acompañado por humedecimiento y secados alternos.

El remedio descansa en el uso de cemento de bajo contenido de  $C_3A$ , y ese cemento se conoce como cemento portland resistente a sulfatos.

En los estados Unidos el cemento resistente a sulfatos es conocido como cemento de Tipo V y lo abarca la norma ASTM C 150-94. Esta especificación limita el contenido de  $C_3A$  al 5 por ciento y restringe también la suma del contenido de  $C_3AF$  más dos veces el contenido de  $C_3A$  al 25 por ciento. Se limita al 6 por ciento el contenido de magnesia.

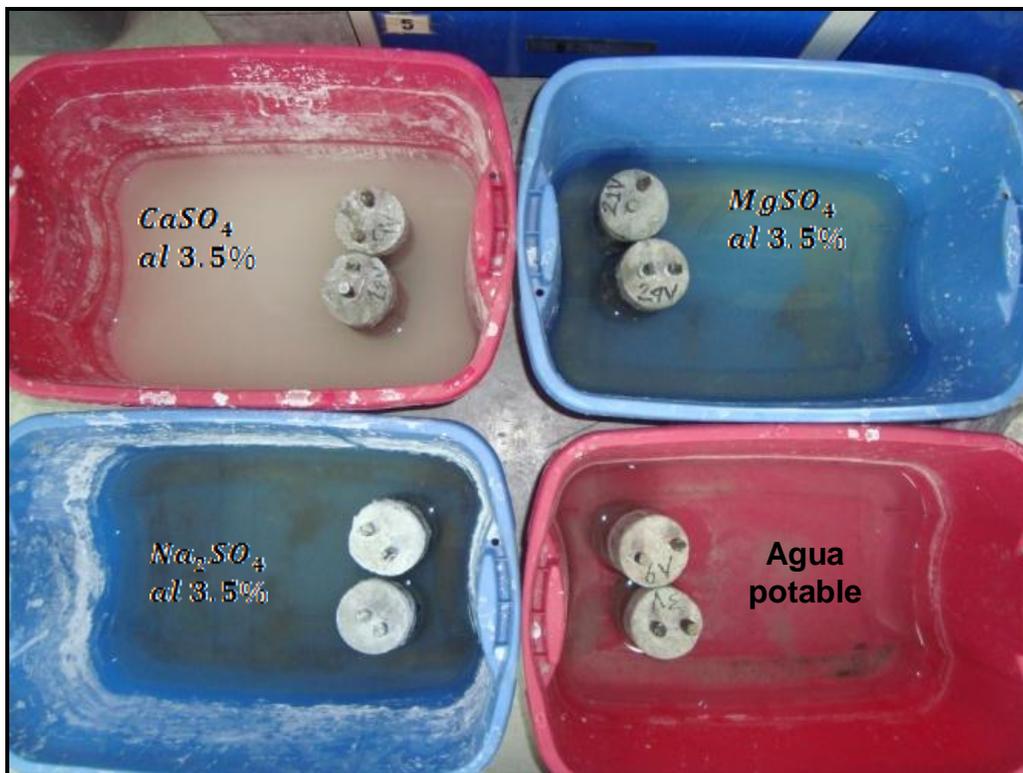
Determinar el comportamiento ante la corrosión del concreto reforzado con cemento (CPC) y relaciones agua/cemento (0.45 y 0.65) en presencia de sulfatos (calcio, sodio y magnesio), empleando técnicas electroquímicas

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Se elaboraron ocho especímenes de concreto, con dos relaciones a/c (0.45 y 0.65), teniendo cuatro especímenes para cada relación a/c. El agua empleada en la elaboración de dichos especímenes fue contaminada con sulfatos en solución al 3.5%.

Los medios contaminantes fueron:

- Sulfato de Calcio ( $CaSO_4$ )
- Sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ )
- Sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ )
- Agua potable



**Figura 1.** Cilindros de concreto (cemento CPC), en inmersión en solución con sulfatos.

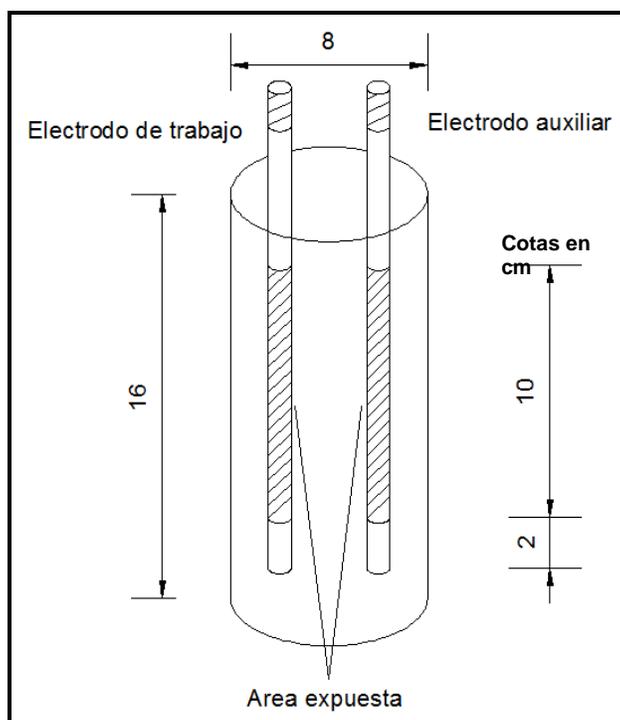
Se diseño la siguiente nomenclatura para identificación de los especímenes:

**Tabla 1.** Nomenclatura de los especímenes.

Nomenclatura	Relación (a/c)	Medio contaminante
3V1	0.45	Agua Potable
6V1	0.65	Agua Potable
9V1	0.45	$CaSO_4$
12V1	0.65	$CaSO_4$
15V1	0.45	$Na_2SO_4$
18V1	0.65	$Na_2SO_4$
21V1	0.45	$MgSO_4$
24V1	0.65	$MgSO_4$

Los ocho especímenes elaborados, tienen las siguientes características:

- Diámetro de 8cm.
- Altura de 16 cm.
- Armado de 2 varillas de ½' y 18 cm de longitud, con un área expuesta de 10 cm
- Recubrimiento de teflón en las varillas, 2 cm en la parte inferior de la misma y 4 cm en la parte superior del espécimen quedando dentro del mismo 2 cm y los otros 2 sobresalen de este.



**Figura. 2.** *Espécimen Tipo.*

### Medición de Potenciales de Corrosión

Consiste en medir el potencial de corrosión (ASTM C876-09) del acero en el concreto mediante uso de electrodos de referencia. Se determinará el potencial de corrosión (tabla 2), que es un potencial eléctrico de metal, relativo a un electrodo de referencia, medido bajo condiciones de circuito abierto.

La interpretación de los potenciales de corrosión se realiza con base a la norma ASTM C-876 (ver tabla 2).

**Tabla 2.** *Interpretación de resultados de los potenciales de corrosión: ASTM C-876*

Potencial (mV)	Riesgo de daño
> -200	10 % de probabilidad de corrosión
-200 a -350	Incertidumbre
< -350	90 % de probabilidad de corrosión

### Velocidad de Corrosión.

Las mediciones de la velocidad de corrosión se realizaron en base a la técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización, Rp (ASTM G59-97). Este instrumento es capaz de medir la

Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ), que se relacionan con la  $i_{corr}$  a través de la ecuación de Stern y Geary.

La medición se puede efectuar en los especímenes de concreto y la interpretación de la velocidad de corrosión es en base a la  $i_{corr}$ .

$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	Nivel de Corrosión
< 0.1	Despreciable
0.1-0.5	Moderado
0.5-1	Elevada
>1	Muy elevada

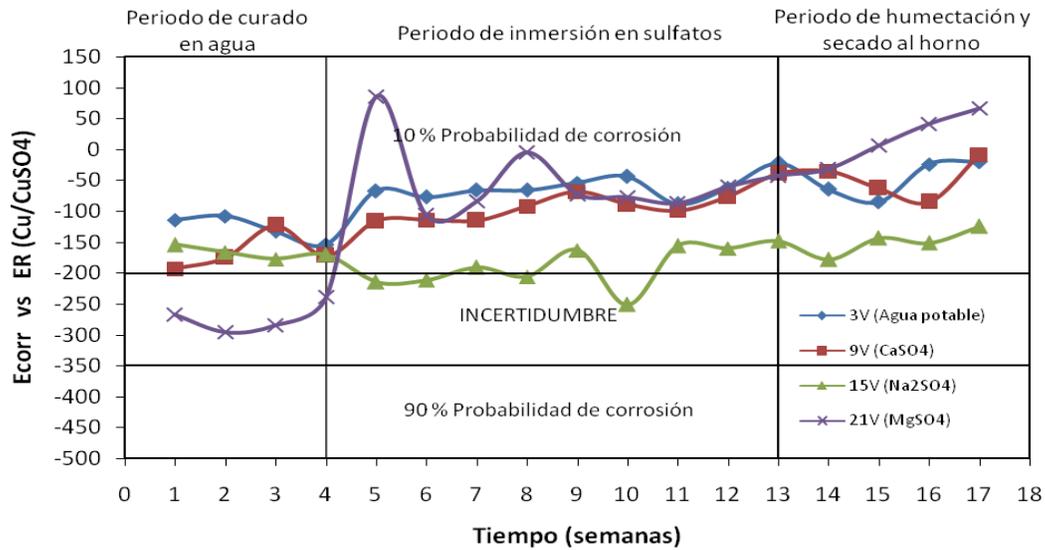
**Tabla 3.** Interpretación de la  $i_{corr}$  de corrosión en concreto (DURAR\*).

## RESULTADOS

El potencial de corrosión del acero en concreto es un indicador del estado de avance de la corrosión del acero. La interpretación de los resultados de las pruebas de potencial de corrosión está dada por la norma ASTM C876 (ASTM International, 1999).

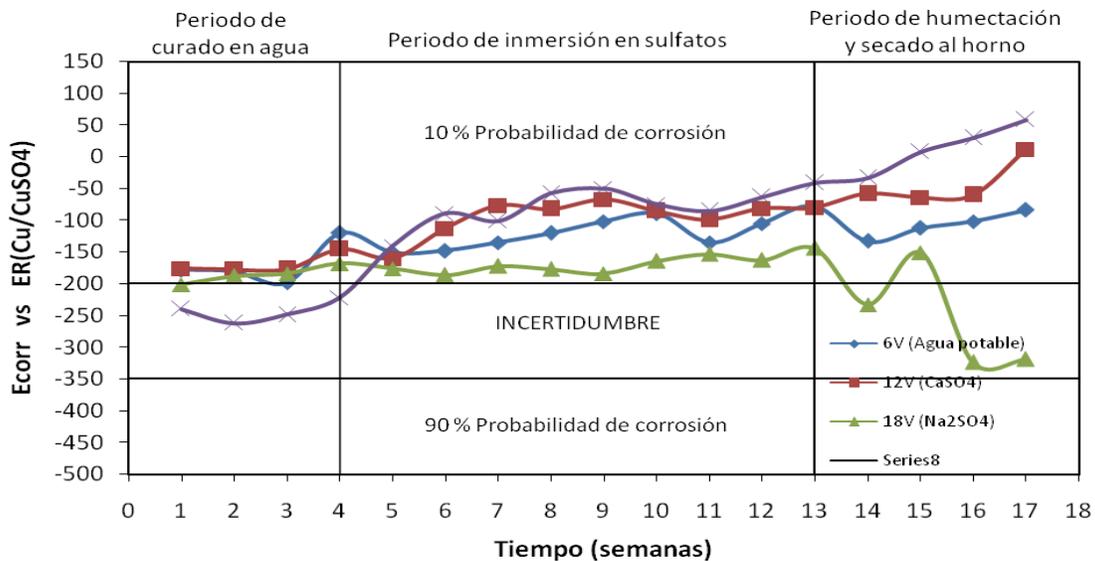
En la gráfica 1. Se observa el comportamiento de los potenciales de corrosión de los especímenes con una relación agua/cemento de 0.45, los cuales estuvieron inmersos en sulfatos ( $CaSO_4$ ,  $Na_2SO_4$  y  $MgSO_4$ ) al 3.5% y en agua potable. En esta grafica se observa que el espécimen 3V inmerso en agua potable y el 9V en  $CaSO_4$  se mantuvieron durante las 17 semanas dentro del 10% de probabilidad de corrosión partiendo en la primera semana con potenciales negativos (-114 y -200mV) tendiendo a potenciales menor actividad y cercanos al cero en la última semana (-20 y -8mV).

Las condiciones de mayor importancia en esta grafica son las que generan el sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ) y sodio ( $Na_2SO_4$ ) que son los únicos que tocan la zona de incertidumbre, con la diferencia de que el sulfato de magnesio a partir de la cuarta semana tiende hacia potenciales nobles, por lo que se puede decir que ha entrado en estado de pasivación a diferencia del sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ) que tiene fluctuaciones entre ambas zonas (10% de probabilidad e incertidumbre) con los potenciales más negativos, esto debido a que en este sistema pudiese estar generándose el proceso de corrosión. Esto podría corroborarse si se tuvieran más registros de potenciales a partir de la semana diecisiete.



Gráfica 1. Variación de los potenciales de corrosión de la relación agua/cemento = 0.45

En la gráfica 2. se observan los sistemas anteriores; agua potable y sulfatos (CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y MgSO<sub>4</sub>) al 3.5% pero con mayor relación agua/cemento (0.65). El comportamiento de todos los sistemas estudiados es similar al de la grafica 3.1. La única diferencia reside en que los potenciales son más negativos que los mostrados anteriormente. La única diferencia la presento el sistema de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que sus últimos dos registros de potencial (-324 y -317mV) se alojaron en la zona de incertidumbre, esto refleja que existe corrosión en este sistema, esto puede ser debido a la relación agua/cemento (0.65) ya que al ser mayor y estar el espécimen inmerso en una solución agresiva afecta a la corrosión del refuerzo. Otro factor que puede influir en la obtención de potenciales de mayor negatividad así como en la corrosión es la carbonatación que está ligada directamente con la relación agua cemento, La velocidad y profundidad de agentes iniciadores de corrosión depende principalmente de la relación agua/cemento.



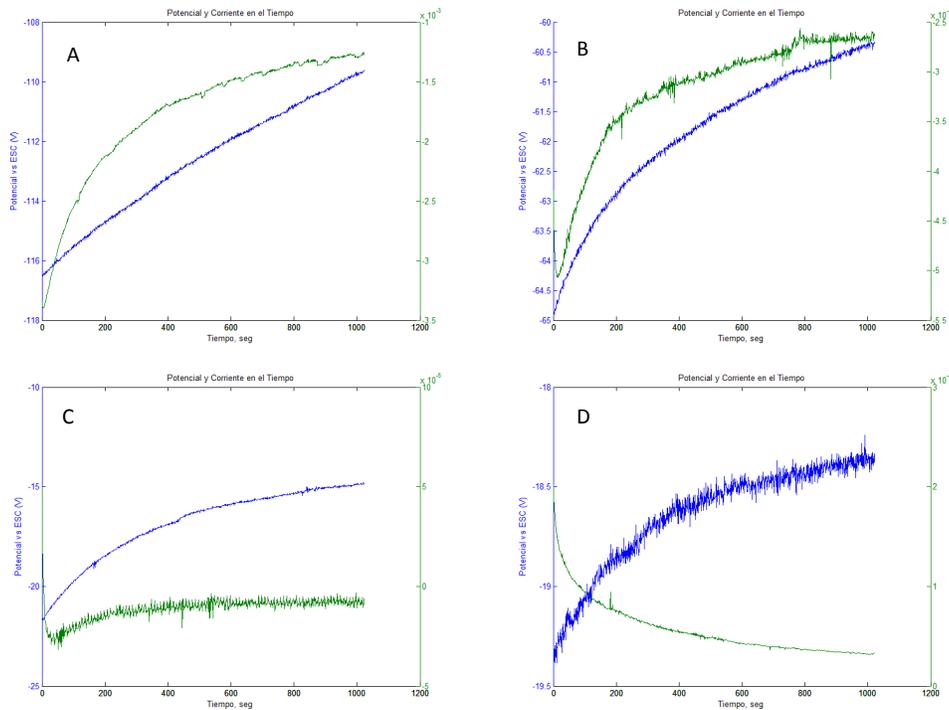
Gráfica 2. Variación de los potenciales de corrosión de la relación agua/cemento = 0.65

En la gráfica 3. Se presentan las Series de tiempo de Potencial y Corriente del espécimen 3V (CPC con relación a/c=0.45) en agua potable. A) Semana 1 de exposición. B) Semana 8 de exposición. C) Semana 13 de exposición. D) Semana 17 de exposición

- A) En la primera semana de exposición la serie de tiempo en potencial muestra transitorios en el orden de 0.20mV con fluctuaciones que tienden a potenciales nobles, desde -116 a -110mV, mientras que la serie de tiempo en corriente con tendencia ascendente muestra el inicio de una corrosión localizada a los 525 s, este comportamiento se hace frecuente lo cual indica la probabilidad de que se rompa la película u óxido protector. Las densidades en esta semana son las menores que se presentaron en esta medición van de  $-3.5 \times 10^{-3}$  a  $-1 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.
- B) Para la serie de tiempo en potencial para la semana ocho se registraron fluctuaciones de -64 a -60mV, se mantiene la tendencia a potenciales nobles. Se observó la aparición de picos anódicos y catódicos en la serie de corriente, que fueron atribuidos a alguna fuente externa al sistema ya que su comportamiento no muestra congruencia alguna. La demanda de las densidades aumento en comparación a la semana uno, en esta edición se observa que se requiere mayor demanda de corriente al final del evento ( $-5.5 \times 10^{-4}$  a  $-2.5 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>).
- C) Para esta semana se alcanzaron potenciales más nobles (-15mV) con una tendencia a la estabilización, con transitorios muy pequeños (0.125mV). Al inicio de la medición se observa una caída en la corriente con un ligero aumento exponencial en la corriente ( $-2.5 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>) a los 50 s y a partir de ello la estabilización de la serie.
- D) En la última semana la serie de tiempo en potencial muestra una muy ligera, pero mayor actividad que en la semana 13, lo cual es debido a los procesos de humectación y secado al horno al que se sometió el espécimen. La serie de tiempo en corriente de acuerdo a su comportamiento mostrado, alcanzo valores positivos, aunque también registro una disminución de la misma ( $2 \times 10^{-4}$  a  $0.5 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>). El comportamiento de esta grafica es típica de una corrosión generalizada.

Las series de tiempo de ruido electroquímico en potencial y corriente para el espécimen 6v (a/c=0.65) se muestra en la Gráfica 4.

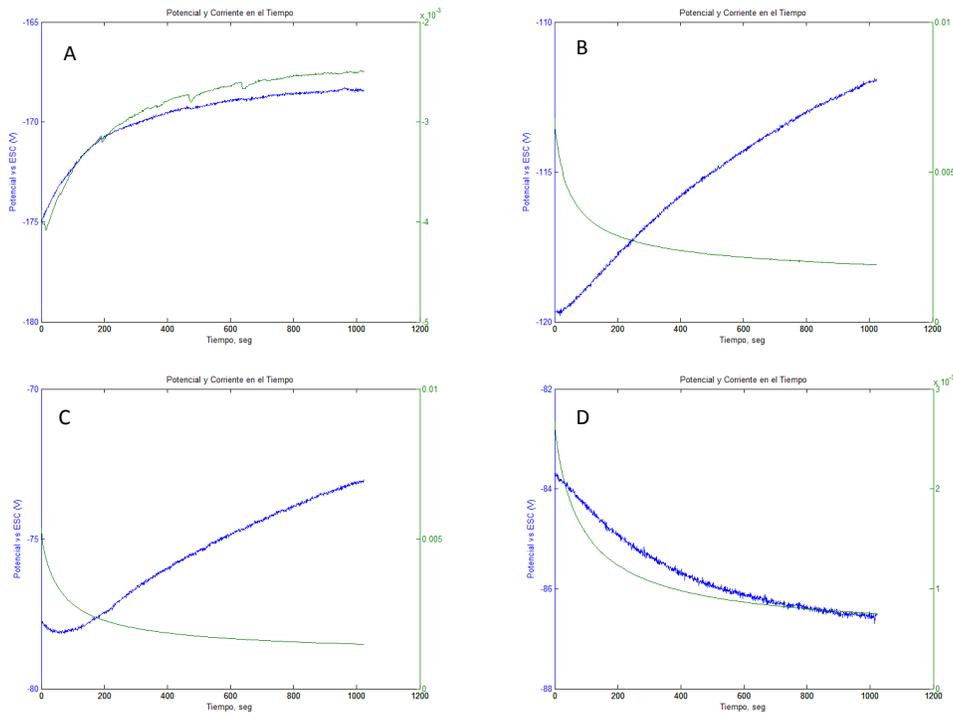
La serie de tiempo en potencial expuesta en esta gráfica en comparación con la grafica 3., presentan potenciales de mayor actividad, esto ocasionado por la relación agua/cemento que al ser mayor (0.65) facilita el ingreso y acción del agua. El comportamiento de esta serie corresponde al de la gráfica 2. (Variación de los potenciales de corrosión) para el espécimen inmerso en agua potable, el cual se mantuvo y alojo dentro del 10% de probabilidad de corrosión en la última medición.



**Gráfica 3.** Series de tiempo de Potencial y Corriente del espécimen 3V (CPC con relación a/c=0.45) en agua potable. A) Semana 1 de exposición. B) Semana 8 de exposición. C) Semana 13 de exposición. D) Semana 17 de exposición.

Para la serie de tiempo en corriente solo la semana de exposición 1 en mostro un comportamiento similar en comparación con el espécimen de relación a/c menor (0.45).

- En la semana de exposición uno se muestra el comportamiento de iniciación de una corrosión localizada o rompimiento de la capa de oxido y repasivación de la misma, esto se visualiza por la caída en corriente a los 500 s de tiempo y el aumento exponencial de la misma alrededor de  $0.7\text{mA/cm}^2$ , la fluctuación en esta medición va de  $-4 \times 10^{-3}$  a  $-3.5 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$ .
- Se observa un comportamiento decreciente de la intensidad que va de  $0.006$  a  $0.002 \text{A/cm}^2$ , en comparación con la semana uno, en esta exposición la intensidad aumento, llegando a valores de corriente positivos.
- Al igual que en el inciso anterior se presenta un grafica típica de una corrosión generalizada con un comportamiento decreciente oscilando en el mismo rango de intensidad de corriente, por ello podemos pensar que la tendencia de intensidad a lo largo de las 17 semanas de exposición tuvo altas y bajas.
- La última semana de exposición se registro un descenso en la demanda de la intensidad, esto indica que la resistencia es mayor y podría estar suscitándose una corrosión generalizada del acero.



**Gráfica 4.** Series de tiempo de Potencial y Corriente del espécimen 6V (CPC con relación  $a/c=0.65$ ) en agua potable. A) Semana 1 de exposición. B) Semana 8 de exposición. C) Semana 13 de exposición. D) Semana 17 de exposición.

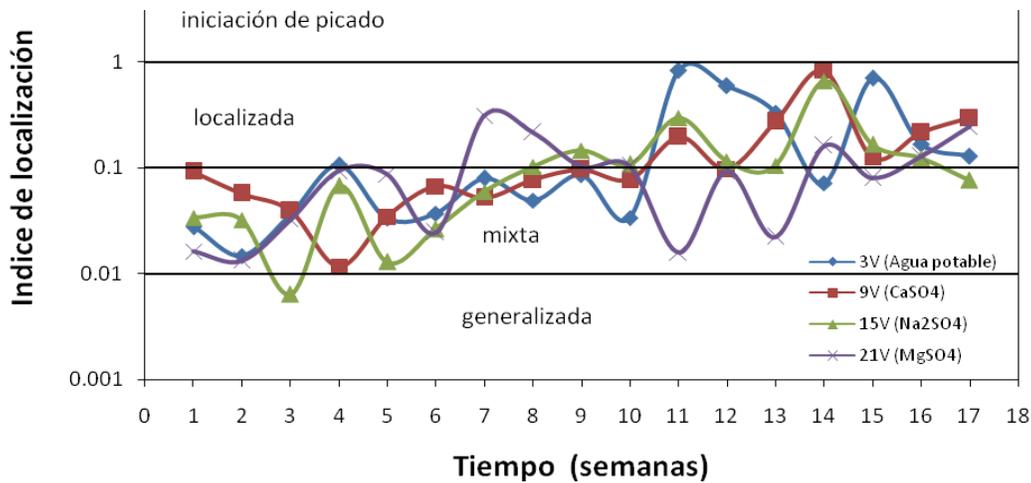
Para el cálculo del índice de localización se realizó un análisis estadístico de las gráficas de series de tiempo, esto se hizo ajustando las gráficas obtenidas a una función polinómica (grado dos), para posteriormente calcular los datos necesarios como lo son:

- desviación estándar del potencial ( $\sigma_P$ )
- desviación estándar de la corriente ( $\sigma_I$ )
- raíz cuadrática media de la corriente ( $I_{rms}$ )

Este análisis estadístico fue realizado mediante el programa MAT LAB (versión 6.5), en el cual se ingresaron los datos (Azradata) obtenidos mediante la técnica de ruido electroquímico en el potencióstato (Gill 8AC), también mediante este programa se crearon las gráficas de Series de tiempo en Potencial y en Corriente.

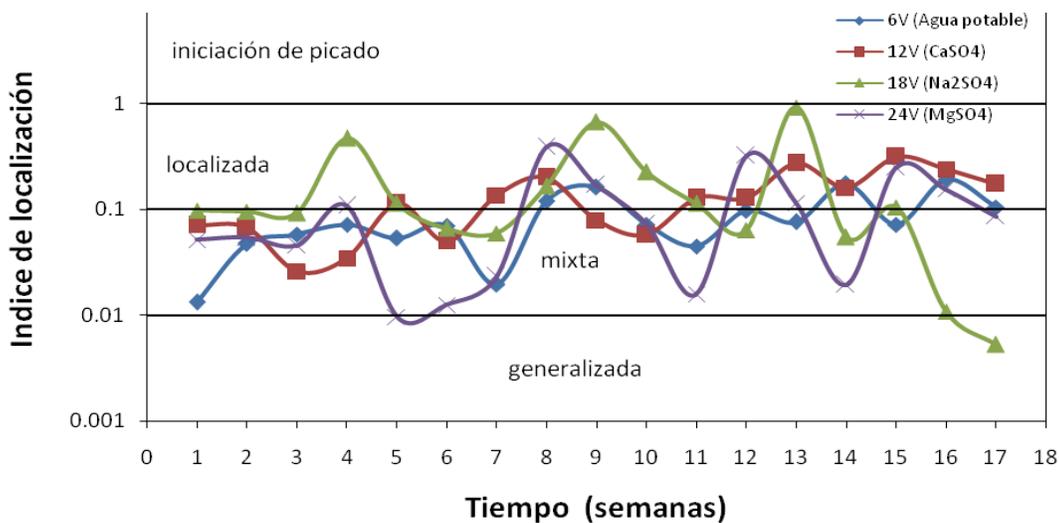
Las gráficas 5 y 6. Se presentan los índices de localización (IL) en función del tiempo y el medio al que fueron expuestos. Para los especímenes con relación agua/cemento menor (0.45) en la gráfica 5. Se observa que el IL que se encontró fue mixto de la primera semana a la sexta semana. En la séptima semana el sistema de sulfato de magnesio subió de grado a corrosión localizada

siendo los demás corrosión mixta y a partir de la decima semana los sistemas restantes mostraron también fluctuaciones entre localizada y mixta.



**Gráfica 5.** Valores de Índice de Localización obtenidos estadísticamente para la relación  $a/c = 0.45$ .

Los sistemas con mayor relación agua/cemento (grafica 6), presentaron aumentos exponenciales del grado de corrosión (mixta a localizada) y caídas de la misma, solo el sistema de sodio mostro corrosión generalizada en la última semana.



**Gráfica 6.** Valores de Índice de Localización obtenidos estadísticamente para la relación  $a/c = 0.65$ .

## CONCLUSIONES:

Los especímenes de concreto reforzado adicionados en inmersos con sulfatos ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ ) y agua potable, tienen las siguientes conclusiones.

### Potenciales de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ )

- Para la relación  $a/c = 0.45$ , el espécimen (15V) expuesto a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fue el que presento las condiciones más críticas, sus potenciales no fueron los de mayor actividad registrados pero siempre se mantuvieron cercanos a la incertidumbre, inclusive se alojaron en ella la 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup>, 8<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup> semana, con potenciales de -214, -211, -206 y -251mV.
- Los potenciales de mayor actividad registrados los presento el espécimen (21V) expuesto a  $\text{MgSO}_4$ , que durante las primeras cuatro semanas albergó potenciales de -267, -296, -285 y -239mV dentro de la zona de incertidumbre corrosiva, sin embargo la tendencia de los potenciales tendió a ennoblirse con el transcurso del tiempo registrándolos potenciales más nobles de los sistemas estudiados bajo esta relación  $a/c$ .
- Para la relación  $a/c = 0.65$ , el comportamiento de los potenciales de corrosión fue similar al de la relación  $a/c=0.45$ , la única diferencia la marco el espécimen (15V) expuesto a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que al presentarse los procesos de humectación - secado al horno mantuvo fluctuaciones entre las zonas de Incertidumbre y 10% de probabilidad corrosiva, para registrar en las últimas semanas (16 y 17) los potenciales de mayor actividad (-324 y -319mV) de los sistemas estudiados bajo esta relación  $a/c$ .

### Velocidad de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ )

- Conforme a los criterios establecidos por la referencia internacional de valores de corrosión DURAR y de acuerdo a las intensidades de corriente obtenidas para los sistemas en estudio se concluye que estas intensidades representan un nivel de corrosión insignificante o despreciable, medido para valores menores a  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ , donde las intensidades de corriente más altas las presento el sistema de sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), en la 4<sup>a</sup> semana de  $1.19 \times 10^{-4}\text{mA}/\text{cm}^2$  para la relación  $a/c = 0.45$  y  $4.87 \times 10^{-4}\text{mA}/\text{cm}^2$  para la relación  $a/c = 0.65$  en la misma semana.

### Tipo de corrosión

- El tipo de corrosión se definió mediante el cálculo del Índice de Localización obtenido del análisis estadístico de las graficas de series de tiempo, bajo el criterio establecido por la norma ASTM-1277.
- Para los especímenes inmersos en agua potable (3V y 6V) mediante los IL se concluyo que el tipo de corrosión sufrida es "Mixta", al igual que el espécimen inmerso en sulfato de calcio (9V) con relación  $a/c = 0.45$ , no así para el espécimen (12V) del mismo sistema pero con relación  $a/c$  mayor el cual presenta corrosión "Localizada".

- Para los especímenes inmersos en sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) el índice de localización arroja corrosión tipo mixta y localizada, pero con la ayuda de la observación física de cada espécimen se concluye que este sistema sufre de corrosión “Localizada” la cual es proporcional a la relación a/c.
- Los especímenes inmersos en sulfato de magnesio (21V y 24V) presentan corrosión tipo “Mixta”.

### **Agradecimiento.**

Los autores agradecen el apoyo a la UANL y al proyecto Promep /103.5/12/3585.(UANL-PTC-586).

### **REFERENCIAS**

1. Cabrera Covarrubias F. G., “Efecto de los agregados reciclados y materiales cementantes suplementarios en el comportamiento electroquímico del concreto reforzado”, Centro de investigación de materiales avanzados, S.C.; Chih. México 2010.
2. Pourbaix M, “Lectures on Electrochemical Corrosion”, Plenum Pres, CEBELBOR Brussels; New York. London 1973.
3. Sánchez Amaya J.M., Betancourt M., González Rovira L. y Botana F.J.; “Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas”, Revista de metalurgia.
4. ASTM C-876 (ASTM C876-91 (reapproved 1999) Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete)
5. \*DURAR (Manual de Inspección, Evaluación y Diagnostico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado. DURAR Red Temática XV.B Durabilidad de la Armadura. CYTED, (1997).
6. V. Morales Ruano. Tesis de Maestría. UACH. 2011.