Copyright 2008, ABRACO
Worked showed during the INTERCORR 2008,on Recife/PE, on may, 2008.
The information and opinions of the works will be of the exclusively responsibility of the authors.

Comportamiento electroquímico del acero 1018 en un concreto de activación alcalina parcialmente carbonatado

W. Aperador[1], R. Mejía de Gutiérrez[2], E. Vera[3]

Abstract

This paper shows corrosion behavior steel reinforcement in an alkali-activated slag concrete (AASC). The study was performed using concrete test specimens containing one rebar of steel. These reinforced samples were exposed to carbonation accelerated under controlled conditions (3%CO_2, 65% R.H. and 20ºC). The advance of the corrosive process was evaluated by means of open circuit potential measurements, linear polarization measurements and potentiodynamic polarization behavior (Tafel). The obtained results were compared to the corresponding concrete exposed to environmental conditions. Reinforced Portland cement (OPCC) concrete, exposed to the same conditions, was used as a material reference.

Resumen

El presente trabajo muestra el comportamiento frente a la corrosión de un acero de refuerzo embebido en una matriz de escoria activada alcalinamente (AASC). Para el estudio se prepararon especímenes de concreto armado, los cuales fueron expuestos a carbonatación acelerada bajo condiciones controladas (3%CO_2, 65% de humedad relativa y 20ºC de temperatura). Se evaluó el avance del proceso corrosivo mediante las técnicas de potencial de circuito abierto, resistencia lineal a la polarización y curvas de polarización Tafel. Los resultados obtenidos se comparan con los correspondientes en concretos expuestos a condiciones ambientales. Como material de referencia se utiliza concreto de cemento portland (OPCC), expuesto a las mismas condiciones.

Keywords: escoria activada alcalinamente, carbonatación, corrosión.

1. Introduction

En los últimos años, debido a la búsqueda fundamentalmente de ahorro energético y de minimización del consumo de recursos naturales, el aprovechamiento de subproductos y desechos industriales (cenizas volantes, humo de sílice, escoria siderurgica de alto horno, entre otros) ha adquirido importancia, por ello la industria del cemento ha incursionado en el desarrollo y producción de nuevos tipos de cementos alternativos [1]. Entre estos materiales, conocidos como suplementarios o adiciones, la escoria granulada de alto horno (GBFS) se ha

1 MSc. Físico. Estudiante de doctorado en Ingeniería de materiales Univalle
2 PhD. Química. Profesora Universidad del Valle, Grupo Materiales Compuestos, CENM
3 PhD.Físico. Profesor Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

empleado con éxito como sustituto parcial y total del cemento Pórtland Ordinario (OPC) dentro de las mezclas de concreto, dando lugar a materiales con mejores desempeños mecánicos y de durabilidad. La GBFS, utilizada sin cemento Pórtland, experimenta una hidratación rápida cuando es mezclada con un activador adecuado, tal como una solución de silicato del sodio, y si se mezcla con los agregados puede producir un concreto que desarrolla una resistencia mecánica elevada a edades tempranas y genera un concreto que es denso e impermeable [2-9]. Por otra parte, este nuevo tipo de cementante contribuye con el desarrollo sostenible gracias a la disminución en las emisiones de CO_2 y un menor consumo de recursos naturales.

El acero de refuerzo embebido en el concreto producido con cemento Pórtland esta naturalmente protegido de la corrosión debido a la alta alcalinidad del medio, específicamente en la interfase acero-matriz. Sin embargo, este estado de protección puede ser afectado por la destrucción de la película pasiva debido a la reducción del pH en la zona que cubre la armadura (carbonatación) y con ello puede ocurrir la perdida de propiedades mecánicas y disminución de la vida útil [10-13].

El presente artículo reporta los resultados preliminares obtenidos sobre las propiedades electroquímicas de un acero embebido en Concretos de AAS cuando es sometido bajo condiciones atmosféricas normales y ambientes con altas concentraciones de CO_2. Los valores recolectados fueron comparados con los obtenidos en concretos basados en OPC, expuestos a igualdad de condiciones agresivas. Se realizaron mediciones de potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia a la polarización lineal (R_p) y curvas de polarización Tafel a diferentes tiempos de exposición hasta 1050 horas para los concretos AAS y 2600 horas para los concretos OPC.

2. Procedimiento Experimental

2.1 Muestras de concreto y Ensayos

Como cementantes se utilizó una escoria siderúrgica de alto horno colombiana y un cemento Pórtland ordinario Tipo 1 (OPC). La composición química de la escoria es 33.7 % SiO_2, 12.8% Al_2O_3, 45.4% CaO, 0.5% TiO_2 y 1.00 % MgO; El coeficiente de basicidad ($CaO+MgO/SiO_2+Al_2O_3$) y el de calidad ($CaO+MgO+Al_2O_3/ SiO_2+TiO_2$) son 1.0 y 1.73 respectivamente.

Como activador alcalino se utilizó una solución de silicato de sodio a una concentración de 5% de Na_2O expresado como porcentaje en peso de escoria a incorporar, con una relación SiO_2 / Na_2O = 2.4. Los agregados utilizados corresponde a una grava con tamaño máximo de 19 mm, Gravedad especifica de 2940 kg/m3, y absorción de 1,3%, y una arena de rio con superficie especifica de 2470 kg/m3 y absorción de 2,9%. A partir de estos materiales se elaboraron concretos 400 kg de cementante por m^3 de concreto, con una relación agua/ cementante de 0,4.

Para las medidas electroquímicas se produjeron cilindros de 76.2 mm de diámetro por 76.2mm de alto, con una varilla de acero 1018 colocada en el centro de la probeta. El diámetro del acero de refuerzo es de 6,35mm; y su composición química es la presentada en la tabla 1. El montaje realizado se puede observar en la figura 1, en donde se aprecia que la longitud del acero expuesta es de 50mm. Para los especimenes de OPCC se realizó curado hídrico durante 28 días, para los concretos AASC se hizo un curado con una humedad relativa del 90% durante 28 días. El área total expuesta es de $10cm^2$.

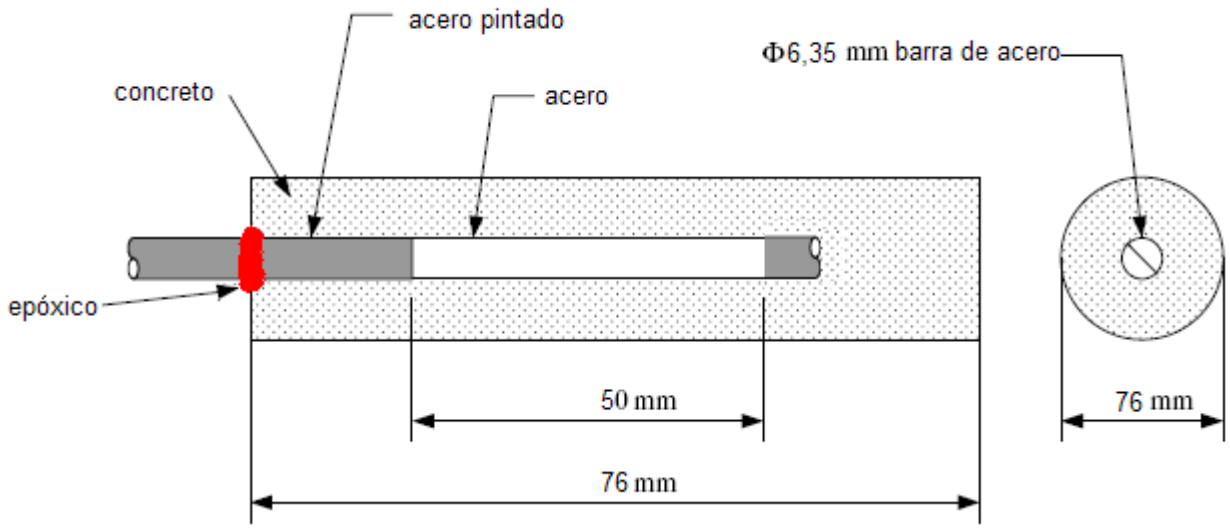


Figura 1. Esquema de la preparación de la muestra de concreto armado.

El proceso para la medición del avance de la corrosión por la inclusión de dióxido de carbono se hizo en una cámara de carbonatación a condiciones controladas (3%CO_2, 65% humedad relativa y una temperatura de 20ºC). Para comparar los resultados obtenidos por la carbonatación se realizaron medidas a probetas expuestas al ambiente con las siguientes condiciones 68% humedad relativa, 28ºC y 0.03% CO_2. Las medidas electroquímicas se realizaron para los concretos de AAS a 0, 350, 700 y 1050 horas de exposición y para los concretos OPC las mediciones se realizaron a tiempos más largos hasta de 2600 horas. Es de anotar que las probetas de AAS a 1050 horas se encuentran totalmente carbonatadas. Las mediciones de los concretos expuestos al ambiente natural se realizaron a las mismas edades de exposición.

2.2 Medidas electroquímicas

La caracterización electroquímica se realizó en un potenciostato / galvanostato Gamry modelo PCI 4 mediante las técnicas de potencial de circuito abierto, resistencia lineal a la polarización y curvas de polarización (Tafel), empleando una celda compuesta por un contraelectrodo de grafito, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo se utilizó el acero 1018 con un área expuesta de 10cm^2.

Todas las pruebas electroquímicas fueron hechas bajo inmersión en una solución de agua destilada. La figura 2 esquematiza el montaje de la prueba. Los diagramas de Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s en un rango de voltajes de -0.25V a 0,3V, la medida de resistencia lineal a la polarización se realizó con una velocidad de barrido de 0,125 mV/s en un rango de ±20mV.

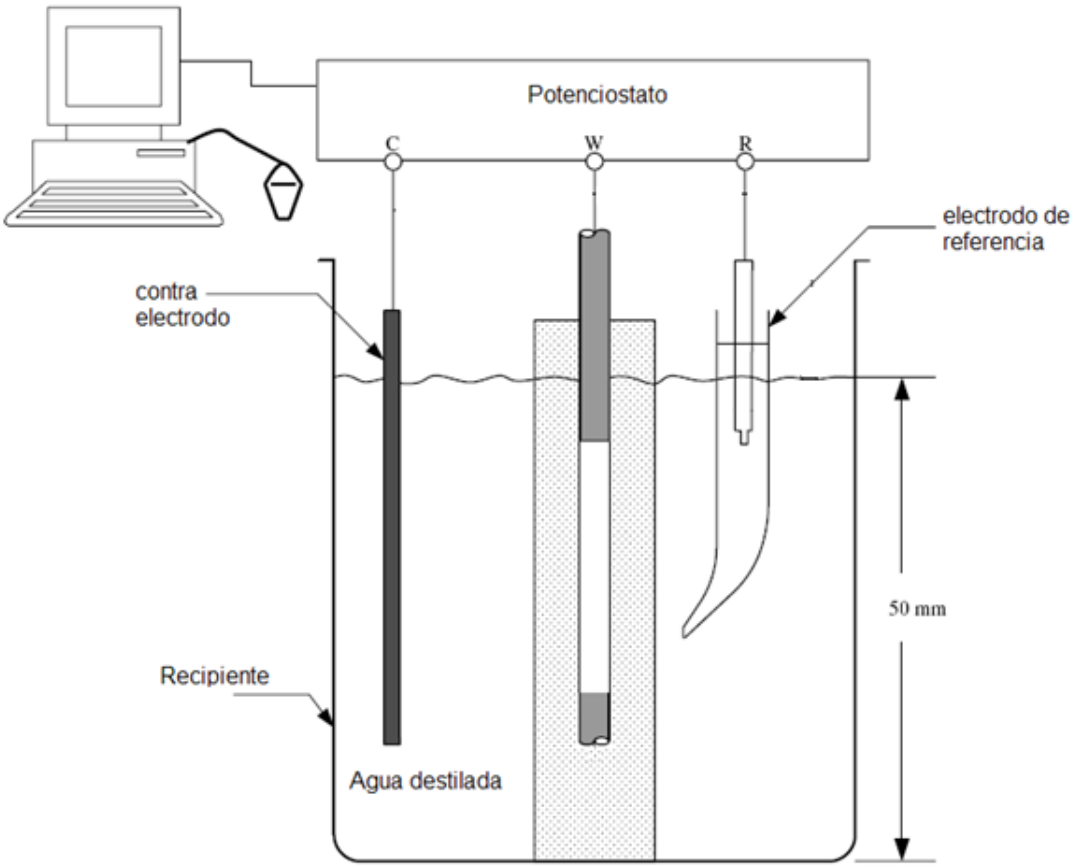


Figura 2. Montaje experimental para la realización de las medidas electroquímicas.

Composición (%wt)			
C	Mn	P	Si
0,20	0,90	0,040	0,050

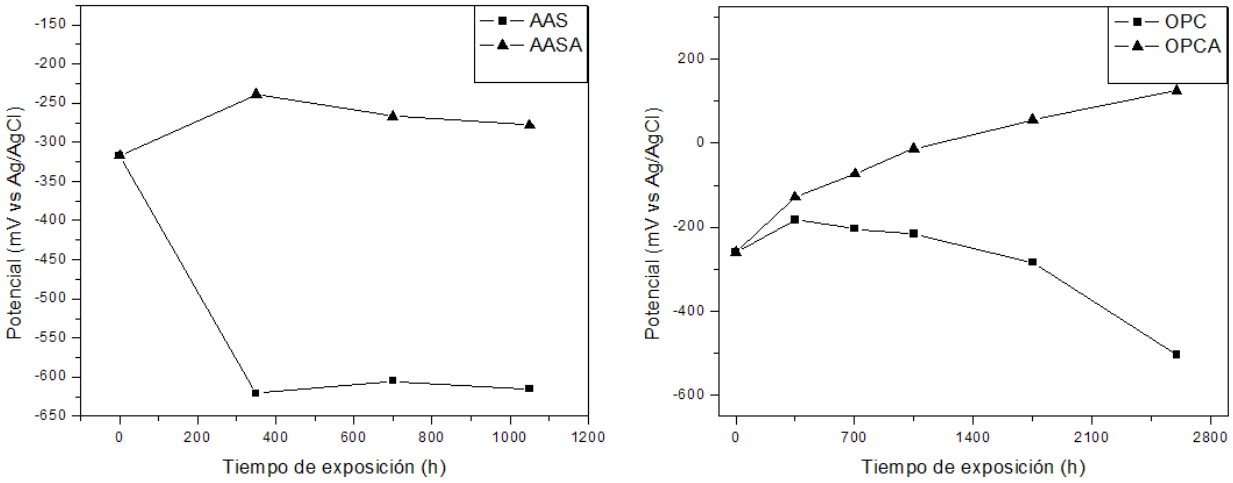
Tabla 1. Composición química del acero 1018.

3. Resultados y discusión

3.1 Monitoreo del Potencial de circuito abierto

La evolución del potencial de circuito abierto para el acero embebido en el concreto de AAS y OPC es mostrado en la figura 3, aquí el código AASA y OPCA se refiere a los especímenes expuestos a condiciones atmosféricas naturales (0,03% de CO_2). El tiempo 0 corresponde a la medición realizada en los concretos AAS y AASA después de los 28 días de curado, previo a la exposición a CO_2. Se observa para el acero embebido en el concreto AAS una caída drástica del potencial de -317mV a 0 horas a -600mV a las 350 horas de exposición en la cámara de CO2, valor que se sostiene aproximadamente hasta el final del ensayo (1050 horas). El acero embebido en el concreto OPC expuesto a las mismas condiciones presenta valores de potencial que fluctúan desde los -180 hasta -500 mV. Al comparar estos valores con los obtenidos en los concretos AAS se aprecia, que en ambos casos, al final del ensayo los aceros se encuentran en estado activo, la diferencia radica en que el potencial de circuito abierto hallado para los AAS decae a potenciales bajos desde los primeros tiempos de exposición mientras en el concreto OPC el potencial va disminuyendo gradualmente,

indicando la mayor susceptibilidad a la carbonatación de los concretos AAS. Para los concretos de escoria activada alcalinamente evaluados a exposición natural (AASA) podemos observar que el potencial se mantiene en un rango de -317 a – 240mV; por el contrario en los concretos OPCA se puede observar que el potencial incrementa de -260 a 124,9mV, esto indica que la conformación de la capa pasiva avanza satisfactoriamente y para la edad de evaluación estos especimenes no presentarían probabilidad de corrosión a las condiciones naturales de exposición (acero en estado pasivo).



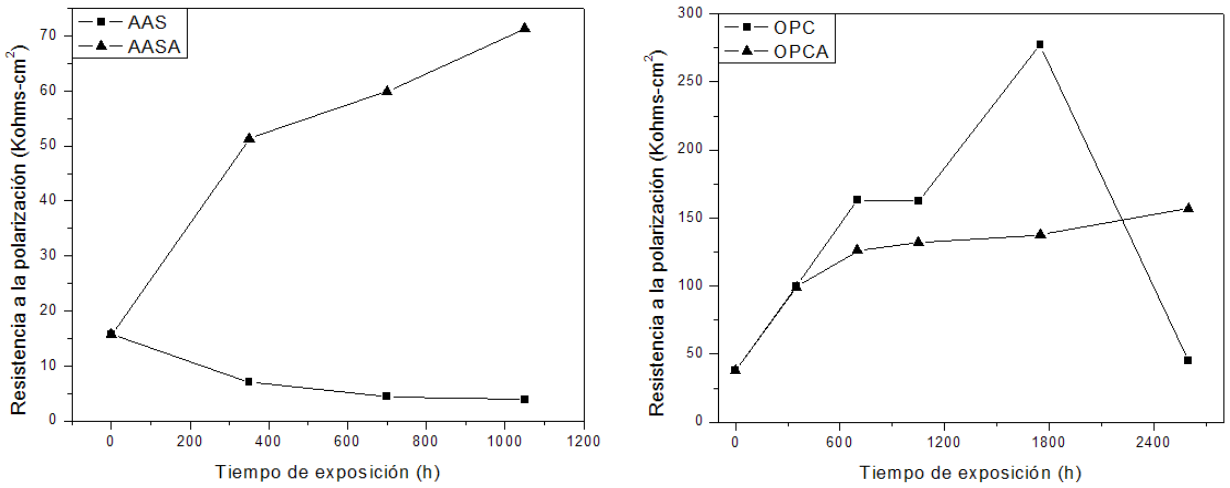
(a) (b)

Fig. 3. Evolución del potencial de circuito abierto de las muestras de concreto sometidas a medios de carbonatación acelerada y ambiente: (a) Concreto AAS, (b) Concreto OPC.

3.2 Resistencia lineal a la polarización (LPR)

En la figura 4 se observan los resultados obtenidos de la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización lineal. En la figura 4a, correspondiente a los concretos AAS, se aprecia, para los expuestos a condiciones aceleradas de CO_2, una disminución de la resistencia a la polarización lineal (Rp) del 75% aproximadamente cuando la carbonatación ha alcanzado el 100% en el espécimen de concreto. Por el contrario, el acero en el concreto OPC (figura 4b), expuesto a las mismas condiciones agresivas, presenta un valor de Rp de aproximadamente el doble a tiempo 0, valor que incrementa hasta 7 veces a 1750 horas de exposición. Este efecto indica que la acción del CO_2 difiere en los dos tipos de concreto, causando en los especímenes de OPC presumiblemente un taponamiento de los poros en las primeras edades de exposición lo que retarda el ingreso del CO_2. A las 2600 horas de exposición se alcanza el 100% de la carbonatación en los especimenes de concreto OPC y esto se refleja en el decaimiento abrupto del valor de Rp desde 270 KΩ-cm^2 a 45 KΩ-cm^2, lo que indica degradación en la capa pasivante (incremento de la corriente de corrosión a valores hasta de 0,6 µA/cm^2).

En condiciones de exposición natural Rp es creciente en los dos tipos de concreto, aunque es de anotar que el acero embebido en el OPCA reporta valores de Rp de hasta 2,5 veces superiores a los correspondientes en el concreto AASA. También se observa una tendencia a la estabilización del valor de Rp en los concretos OPCA, mientras, por el contrario, en los concretos de AASA la tendencia es creciente a lo largo del ensayo. Esto podría indicar que a la edad final de ensayo en ambos casos se ha generado la película pasiva y esta es estable. Estos resultados se correlacionan con los potenciales presentados anteriormente.



(a) (b)

Fig. 4. Resistencia a la polarización de los concretos sometidos a medios de carbonatación acelerada y ambiente: (a) Concreto AAS, (b) Concreto OPC.

3.3 Curvas de polarización Tafel

Este ensayo se realizo en las probetas de AAS y OPC a diferentes tiempos de exposición a CO_2, tal como se puede apreciar en la tabla 2, donde se presentan los resultados obtenidos del análisis de la Figura 5. En esta se aprecian valores de corriente de corrosión (I_{corr}) más elevados para los especímenes de AAS comparados a los de OPC, a las dos condiciones evaluadas. En los concretos de OPC los valores de I_{corr} son inferiores al límite de 0.1 $\mu A/cm^2$ indicando la pasividad del acero, excepto en el caso de la carbonatación total del espécimen (OPC 2nivel). A condiciones atmosféricas naturales la I_{corr} tiende a disminuir con el tiempo, indicando el proceso de formación de la película pasiva en el acero. Estas tendencias coinciden con lo observado en los ensayos de potencial y LPR.

Muestra	Tiempo de exposición a CO_2	Ecorr (Voltios)	Icorr ($\mu A/cm^2$)	Vcorr (mpy)
AAS 0	0 horas	-0,26	1,22	0,5612
AAS 1nivel	700 horas	-0,72	7,19	3,3074
AAS 2nivel	1050 horas	-0,79	9,42	4,33
AASA 1nivel	700 horas	-0,30	1,01	0,4646
AASA 2nivel	1050 horas	-0,47	0,49	0,2478
OPC 0	0 horas	-0,246	0,38	0,175
OPC 1nivel	700 horas	-0,148	0,051	0,023
OPC 2nivel	2600 horas	-0,607	0,18	0,083
OPCA 1nivel	700 horas	0,054	0,036	0,017
OPCA 2nivel	2600 horas	0,173	0,0183	0,0084

Tabla 2. Valores de los parámetros electroquímicos del acero en el concreto

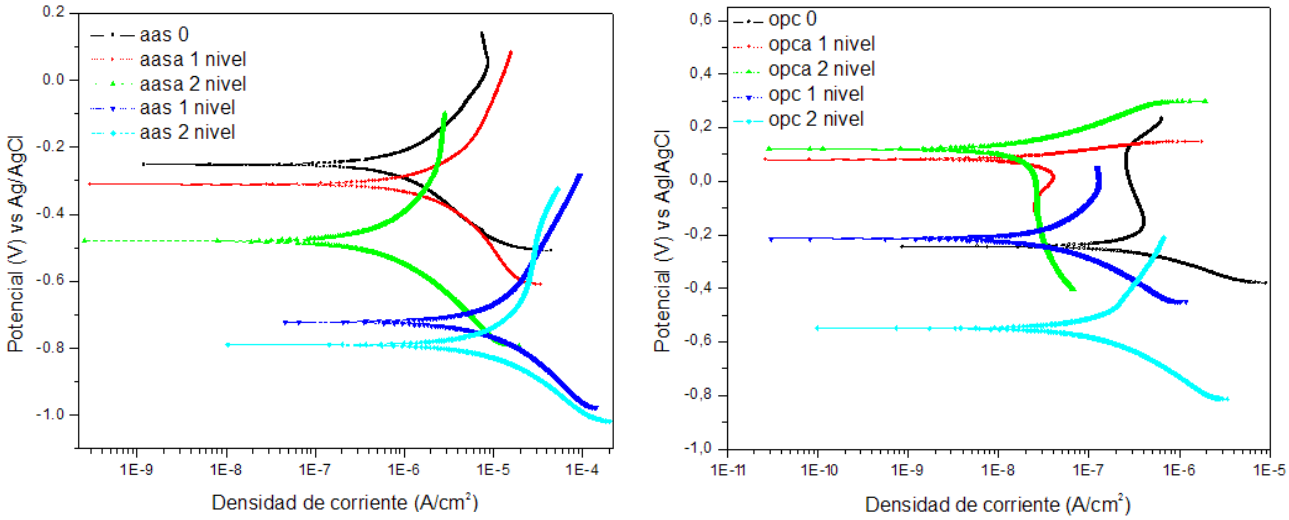


Fig. 5. Curvas de polarización Tafel correspondiente a los concretos de AAS y OPC.

4. Conclusiones

- Se corrobora el efecto negativo de la carbonatación del concreto en la estabilidad de la película pasiva del acero. Esto es valido tanto en los especimenes de AAS como de OPC, aunque a igualdad de concentración de CO_2 en el medio externo, este efecto se manifiesta en menor tiempo en los de AAS.
- A condiciones atmosféricas naturales (0.03% CO_2) el acero embebido en los dos tipos de concreto muestra una tendencia creciente en su potencial de corrosión y su resistencia de polarización lineal, lo cual se refleja en la disminución de la velocidad de corrosión.
- Se hace necesario revisar mediante al aplicación de otras técnicas y lal determinación del estado final de la superficie del acero embebido en los concretos AAS si es posible valorar los resultados obtenidos con los mismos criterios que se han definido para concretos basados en cemento Pórtland (OPC)

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo expresan su agradecimiento a Colciencias y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales por el financiamiento recibido para su ejecución.

Referencias

[1] MORENO M., MORRIS W., ALVAREZ M.G., DUFF G.S. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions Effect of carbonation and chloride content. **Corrosion Science,** p. 2681–2699, 2004.

[2] Li-Z., Ding Z., Zhang Y. Development of Sustainable Cementitious Materials. In: International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, p.55-76, 2003. **Proceedings.**

[3] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PUERTAS F. Setting of Alkali-Activated Slag Cement. Influence of Activator Nature. **Advances in Cement Research**, v. 13, n. 3, p. 115- 121, 2001.

[4] FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A, PUERTAS, F. Effect of activator mix on the hydration and strength behavior of alkali-activated slag cements, **Advances in Cements Research,** v. 15, p. 129-136, 2003.

[5] RODRÍGUEZ E., MEJÍA DE GUTIERREZ R., BERNAL S., GORDILLO M, PUERTAS F., DELVASTO S. Resistencia Química de Morteros de Escoria Siderúrgica Activada Alcalinamente. In: International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies: Ecological Materials and Technologies for Sustainable Building – NOCMAT, Maceió – Brazil, October 2007. **Proceedings.**

[6] MEJIA DE GUTIERREZ R., BERNAL S., RODRIGUEZ E. Desempeño de un Nuevo Material de Construcción Basado en GBFS. In: 48th Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON. Rio de Janeiro – Brasil, Octubre 2006. **Proceedings.**

[7] BERNAL S., RODRÍGUEZ E., GUTIERREZ R., MALDONADO, J. Properties of alkali-activated slag concrete. In: Brazilian Conference on Non-Conventional Materials and Technologies: Affordable Housing and Infrastructures, NOCMAT 2004. **Proceedings.**

[8] MEJÍA DE GUTIÉRREZ R., MALDONADO J., DELVASTO, S., PUERTAS, F., FERNANDEZ-JIMENEZ, A. Durability of mortars made with alkali activated slag. In: 11th Int. Congress on the Chemistry of Cement, ICCC, Durban, South Africa, 2003. **Proceedings.**

[9] WANG SHAO-DONG, PU XIN-CHENG, SCRIVENER K. L., PRATT P.L. Alkali Activated Slag Cement and Concrete: A Review of Its Properties and Problems. **Advances in Cement Research**, n. 24, p. 93 – 102, july 1995..

[10] LAW D.W., CAIRNS J.,. MILLARD S.G., BUNGEY J.H. Measurement of loss of steel from reinforcing bars in concrete using linear polarization resistance measurements. **NDT&E International**, p. 381–388, 2004.

[11] ANDRADE C., ALONSO C., SARRIA J. Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere. **Cement & Concrete Composites**, p. 55–64, 2002.

[12] CAIRNS, Y., LAW D.. Influence of corrosion on the friction characteristics of the steel/concrete interface. **Construction and Building Materials**, p. 190–197, 2007.

[13] ELSENER B. Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law. **Corrosion Science**, p. 3019–3033, 2005.

[14] HOLLOWAY M., SYKES J.M. Studies of the corrosion of mild steel in alkali-activated slag cement mortars with sodium chloride admixtures by a galvanostatic pulse method. **Corrosion Science,** v. 47, p. 3097–3110, 2005.