

Passivação e corrosão de armaduras de aço carbono em matriz de cimento belítico-sulfoaluminoso contendo cloretos

Guilherme Y. Koga^a, Blandine Albert^a, Virginie Roche^b, Ricardo P. Nogueira^c

Resumo

O cimento Portland é utilizado principalmente para produzir o concreto, o qual é comumente reforçado por armaduras de aço de baixo custo. Entretanto, a manufatura deste cimento é responsável pela emissão de 5 – 7% de todo CO₂ antropogênico. Dentre os cimentos menos poluentes, destaca-se o cimento belítico-sulfoaluminoso (chamados de BYF) cuja emissão de CO₂ é 30% inferior em relação ao cimento Portland. Os cimentos BYF ainda estão em estágio de desenvolvimento e estudos sobre passivação em matrizes contendo cloretos são inexistentes. Considerando-se concretos à base de cimento Portland, a norma francesa *NF EN 206* limita o teor de cloretos à 0.4% em relação à massa de cimento. Se tal limite é respeitado, o reforço em aço se passiva independentemente da presença inicial de íons cloretos. No presente trabalho, investigou-se se tal limite permite a passivação de aços embebidos em matrizes BYF. Diferentes técnicas foram aplicadas durante 365 dias de teste tais como monitoramento do potencial, medidas de resistência à polarização, polarização anódica potenciodinâmica e espectroscópica de impedância eletroquímica. Em suma, pôde-se verificar que a adição de 0.4% de Cl em relação à massa de cimento não impede a passivação do aço embebido em argamassa Portland e BYF. O nível de proteção é tão satisfatório quanto o observado em amostras não contaminadas.

Palavras-chave: Cloretos, Cimento belítico-sulfoaluminoso, Durabilidade de concreto armado, Passivação.

Introdução

O cimento tradicional, chamado Portland, é utilizado principalmente para produzir o concreto. Aços baixo carbono são inseridos aos concretos a fim de melhorar suas propriedades, principalmente sob tração. Isto somente é possível pelo fato dos aços de baixo custo serem naturalmente passivados graças à solução intersticial básica dos concretos Portland.

Entretanto, a manufatura de cimentos Portland é responsável pela emissão de 5 – 7% de todo gás carbônico [1]. Assim, as empresas então à procura de cimentos menos poluentes [2,3]. Dentre eles, destaca-se o cimento sulfoaluminoso [4] cuja emissão de CO₂ é 30% inferior em relação ao cimento Portland graças à:

- Menor teor de calcário no cru;
- Menor temperatura de clínquerização (~1250 °C em vez de 1450 °C);
- Clínquer mais fácil de ser moído, consumindo menor energia.

^a Pesquisador – LafargeHolcim R&D, França

^b Professora – Université de Grenoble Alpes, França

^c Professor – Khalifa University of Science and Technology, Emirados Árabes Unidos

Os cimentos sulfoaluminosos ainda estão em estágio de desenvolvimento. Para aplicações que exigem concreto armado de baixo custo, estudos sobre corrosão são necessários, especialmente referente à corrosão induzida por cloretos.

Metodologia

O intuito foi o desenvolvimento de uma metodologia de avaliação discriminante e reprodutível. Foi decidido de se trabalhar majoritariamente com amostras de argamassa reforçada com aço baixo carbono. Após a fabricação das amostras, estas foram monitoradas em condições controladas em laboratório. Tal escolha proporciona equilíbrio entre condições que asseguram hidratação da matriz cimentícia e corrosão dos reforços em aço.

Os materiais foram escolhidos com o intuito de serem representativos do que se encontra na prática. Considerou-se reforço em aço baixo carbono (0.2 % peso). O cimento sulfoaluminoso estudado é oriundo de um teste industrial e o cimento de referência um cimento Portland comercial da LafargeHolcim França. Deste ponto em diante, os cimentos sulfoaluminosos estudados serão abreviados por BYF, pois as principais fases que o constituem são a Belita, a Ye'elemita e a Ferrita. O cimento Portland usado como referência, por sua vez, será abreviado por OPC do inglês *Ordinary Portland Cement*.

O estudo de corrosão foi conduzido majoritariamente em argamassa contaminada com cloretos ao invés de concreto, pois as dimensões das amostras são mais apropriadas para análises em laboratório.

Tratando-se de um fenômeno eletroquímico, o risco e a cinética de corrosão dos reforços em aço foram avaliados essencialmente empregando-se técnicas eletroquímicas. Métodos clássicos tais como medidas de potencial e de resistência à polarização linear foram aplicados. Adicionalmente, foi empregado a espectroscopia de impedancia electroquimica (EIS, de sua sigla em inglês) a fim de se distinguir finamente as contribuições eletroquímicas oriundas da argamassa e do reforço em aço. Inspeções visuais foram igualmente utilizadas na confirmação, ou não, das indicações eletroquímicas.

Resultados e discussão

As matérias-primas tais como o cimento, água, areia ou mesmo alguns aditivos são susceptíveis de conter íons cloretos durante a fabricação de concretos. Neste caso, o filme passivo não tem tempo de se formar antes da exposição aos íons cloretos. Assim, uma competição entre passivação e corrosão induzida por cloretos se estabelece.

Considerando-se concretos à base de cimento Portland, a norma *NF EN 206* limita o teor de cloretos à 0.4% em relação à massa de cimento. Se tal limite é respeitado, o reforço em aço se passiva independentemente da presecção inicial de íons cloretos. Experimentos foram realizados com o intuito de verificar se tal limite permite a passivação de aços embebidos em matrizes BYF. Nós nos interessamos, igualmente, no impacto de íons cloretos na hidratação de cimentos BYF. As evoluções de potencial, $E_{\text{half-cell}}$, e de densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , para todas as amostras são mostradas na Figura 1.

Síntese das interpretação a partir da Figura 1:**➤ OPC (W/C = 0.50), Figura 1a e b:**

- Adição de até 0.4% de Cl: Pouca influência sobre a passivação. As amostras apresentam potenciais ligeiramente inferiores em relação às amostras não contaminadas. Adicionalmente, as evoluções da densidade de corrente de corrosão são semelhantes, sendo o tempo de passivação similares independentemente do teor de íons cloretos adicionados.
- Adição de 1.0% de Cl: Deterioração notável de $E_{\text{half-cell}}$ e i_{corr} , resultando em corrosão mais severa em relação às amostras não contaminadas.

➤ BYF (W/C = 0.50), Figura 1c e d:

- Adição de até 0.4% de Cl: A cinética de passivação é diminuída em presença de íons cloretos. Após 60 dias de monitoramento, o $E_{\text{half-cell}}$ aumenta e a i_{corr} diminui suficientemente para atingir a região de transição ativa-passiva. Finalmente, a partir de 180 dias de hidratação, os valores de i_{corr} são suficientemente baixos para indicar passivação efetiva.
- Adição de 1.0% de Cl: Assim que para as amostras OPC, a adição de 1.0% de Cl provoca corrosão pronunciada e impede a passivação.

➤ BYF (W/C = 0.67), Figura 1e e f:

- Adição de até 0.2% de Cl: Inicialmente, induz corrosão pronunciada. Entretanto, após 60 dias, a i_{corr} diminui em direção a valores inferiores a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. O $E_{\text{half-cell}}$ aumenta e atinge valores correspondentes a baixa probabilidade de corrosão após 180 dias.
- Adição de 1.0% Cl: Induz corrosão severa, provocando fissuração das amostras em menos de um ano.

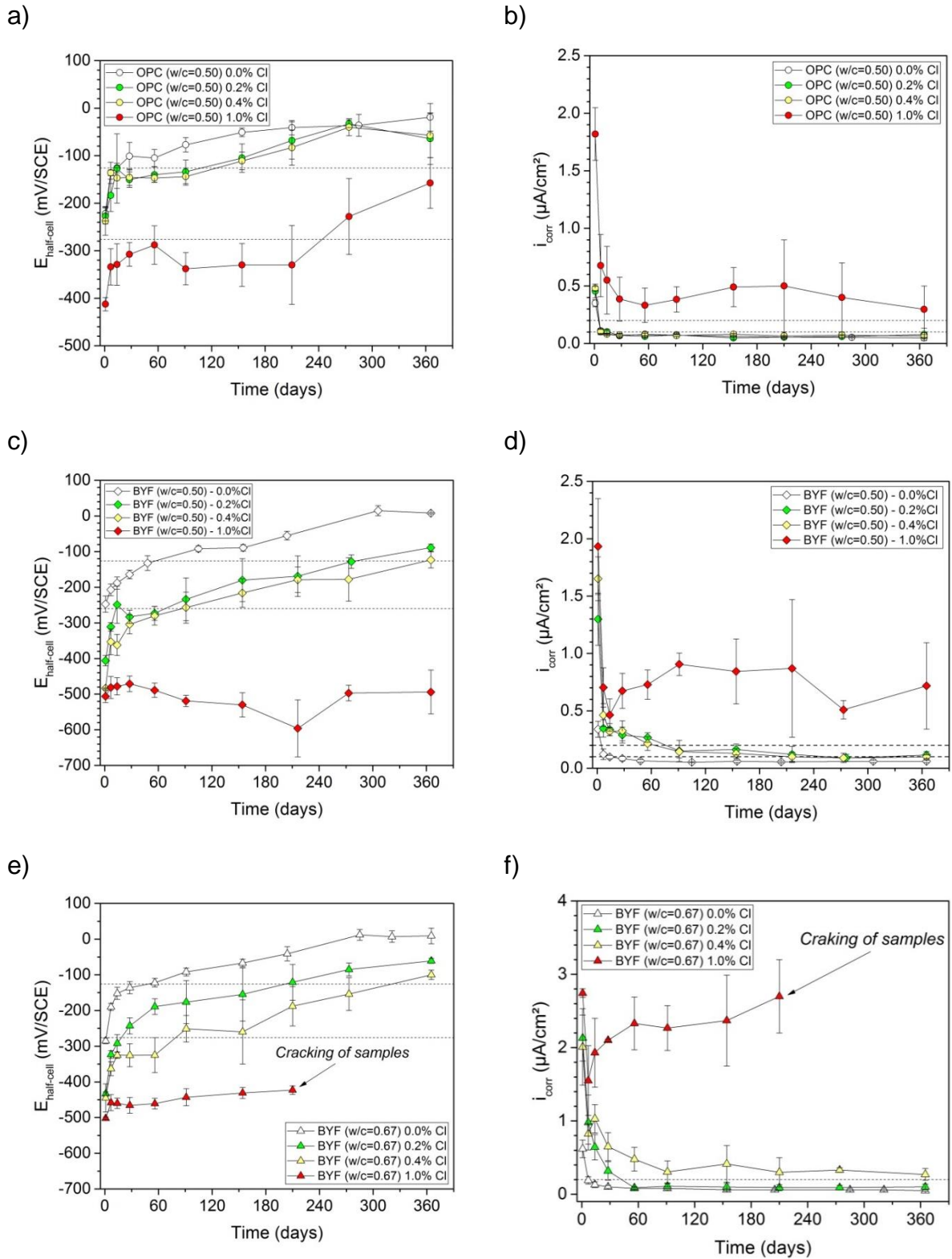


Figura 1 Evolução do $E_{half-cell}$ e da i_{corr} de argamassas reforçadas: Portland, W/C = 0.50, (a) e (b); BYF, W/C = 0.50, (c) e (d); BYF, W/C = 0.67, (e) e (f).

Em suma, pôde-se verificar que a adição de 0.4% de Cl em relação à massa de cimento não impede a passivação do aço embebido em argamassa OPC (W/C = 0.50) e BYF (W/C = 0.50). O nível de proteção é tão satisfatório quanto o observado em amostras não contaminadas. A única diferença constatada é o tempo necessário para a passivação efetiva o qual é superior para amostras produzidas usando-se o cimento BYF. Para as amostras de argamassa reforçada BYF (W/C = 0.67), o teor admissível é de 0.2%. Independentemente da formulação, adições de 1.0% são proibidas por provocarem corrosão não desprezíveis.

As adições de NaCl também impactaram o desenvolvimento da microestrutura da argamassa. Parece que estas adições possuem efeito de acelerador de hidratação para amostras OPC, Figura 2a, e de retardante para amostras BYF, Figura 2b.

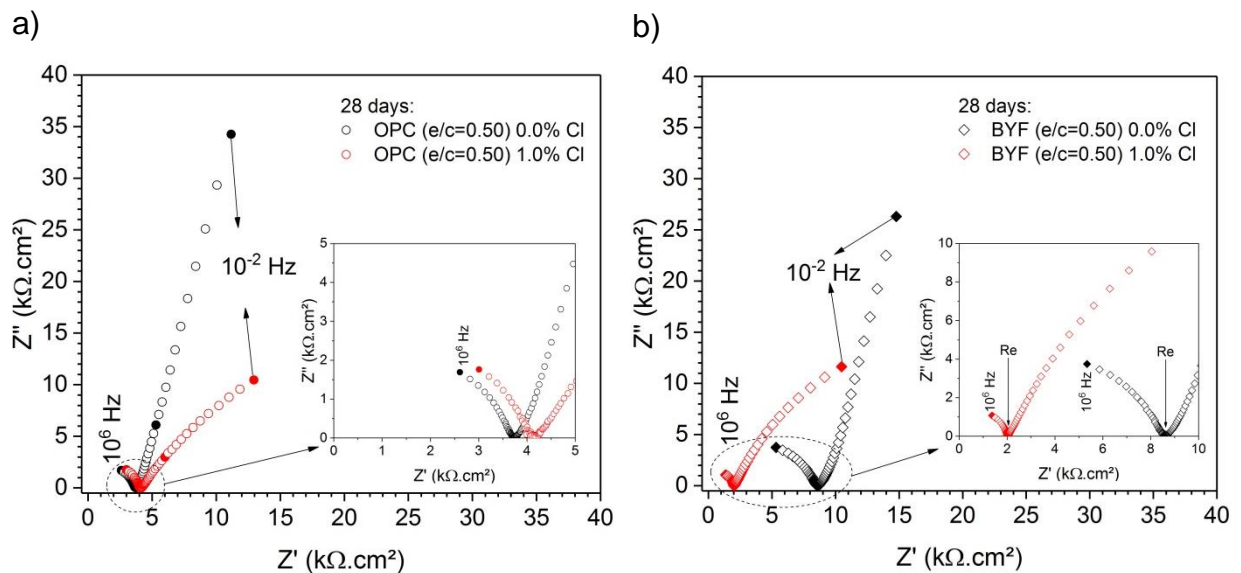


Figura 2 Diagramas de Nyquist os quais mostram o duplo impacto da adição de NaCl sobre as argamassas reforçadas OPC (a) e BYF (b).

Os resultados das análises de água ligada e de resistência à compressão, Figura 3, corroboram as indicações provenientes das análises de impedância, Figura 2.

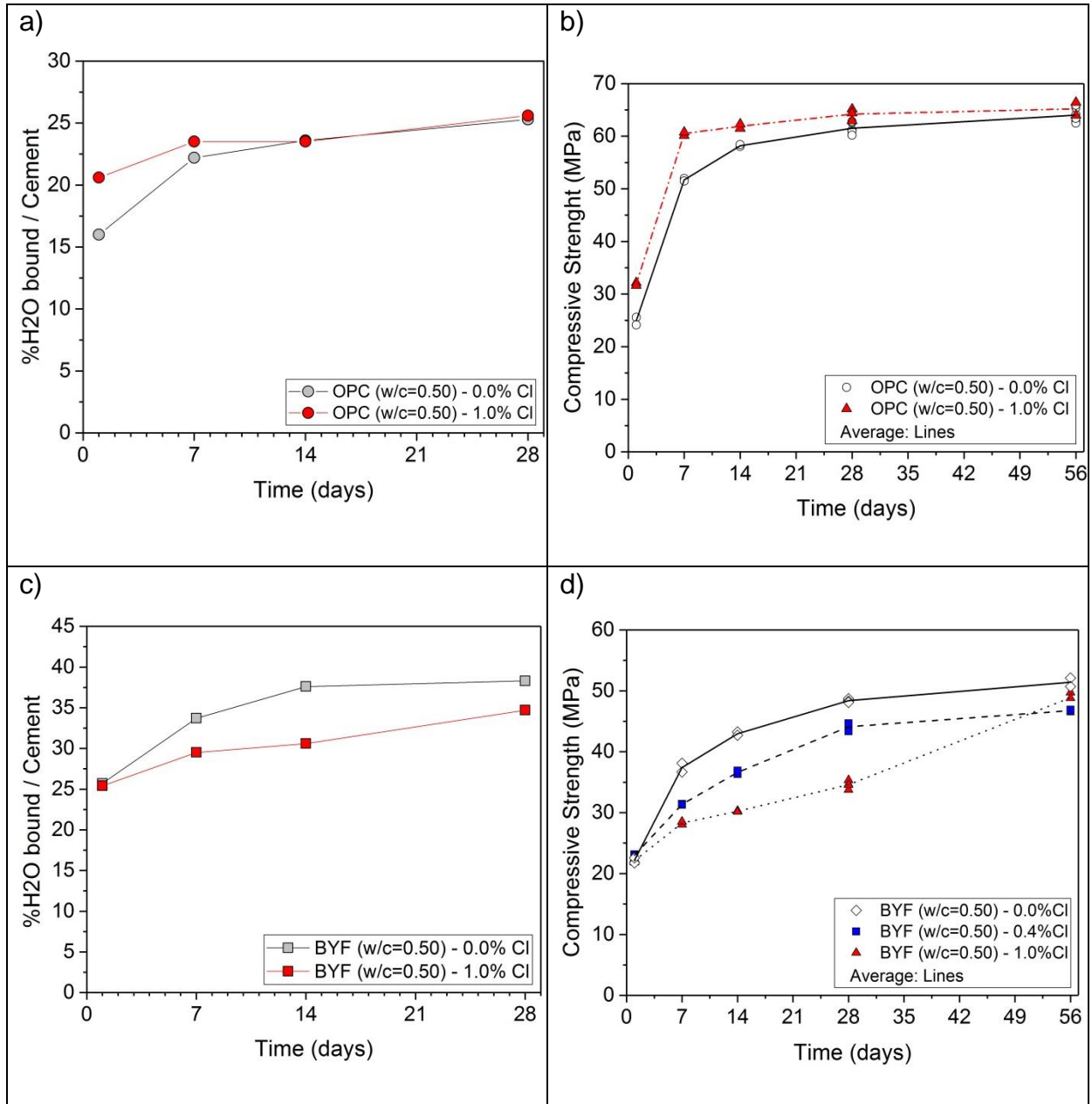


Figura 3 Evolução da água ligada em função do tempo para pastas de cimento a) OPC et c) BYF. Evolução em função do tempo das resistências à compressão de argamassas à base de cimento b) OPC e d) BYF.

Para o cimento OPC, a adição de NaCl acelera a hidratação nos primeiros 14 dias o que se traduz em resistências à compressão superiores em relação às amostras sem NaCl. Entretanto, a adição de NaCl diminui a hidratação do cimento BYF. Consequentemente, os valores de resistência à compressão são inferiores.

Conclusões

- Teores de cloretos de até 0.4% em relação ao cimento são admissíveis tanto para argamassas reforçadas OPC quanto para BYF com razão água/cimento de 0.5. Neste caso, o reforço em aço baixo carbono se passiva de modo eficaz.
- O aumento da razão água cimento de 0.50 para 0.67 diminui a tolerância aos cloretos de 0.4% para 0.2% para argamassas reforçadas BYF.
- A adição de cloretos acelera a hidratação da ye'lemita e retarda a hidratação da belita e ferrita. O efeito global é um efeito de retardo da hidratação do cimento BYF.

Referências bibliográficas

- [1] M.S. Imbabi, C. Carrigan, S. McKenna, Trends and developments in green cement and concrete technology, *Int. J. Sustain. Built Environ.* 1 (2012) 194–216. doi:10.1016/j.ijbe.2013.05.001.
- [2] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, *Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry*, Paris, 2016. <http://lmc.epfl.ch/files/content/users/184559/files/2016-UNEP-Report-Complete6.pdf>.
- [3] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner, Sustainable development and climate change initiatives, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 115–127. doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.008.
- [4] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Sustainable cement production - Present and future, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 642–650. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.019.