

Efectos de los aditivos en la corrosión de estructuras de concreto reforzado

Effect of admixtures on the corrosion of reinforced concrete structures

Ricardo Velásquez, María Acosta*, Citlalli Gaona*, Facundo Almeraya*, Alberto Martínez**

** Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., División de Deterioro de Materiales e Integridad Estructural / Grupo Corrosión, MÉXICO
ricardo.velasquez@cimav.edu.mx*

*Fecha de recepción: 11/10/2003
Fecha de aceptación: 27/05/2004*

Resumen

En este trabajo se buscó determinar la influencia de los aditivos en la corrosión de estructuras de concreto reforzado, empleando técnicas electroquímicas. Se hizo la determinación cuantitativa y cualitativa de sus propiedades (análisis químico de aditivos, acero, pH, resistencia a compresión, flexión, porosidad y absorción), de las cantidades óptimas de acuerdo a las Normas ASTM y ACI. Se evaluó el desempeño de los aditivos, se midieron potenciales y velocidades de corrosión. También se determinó carbonatación y penetración de cloruros. El estudio se complementó con caracterización morfológica empleando microscopía electrónica de barrido. Se realizaron especímenes en series de tres cilindros para efectos de reproducibilidad: sin y con refuerzo, así como especímenes prismáticos sin refuerzo, con incorporación de aditivos químicos: aireantes, plastificantes, retardantes, acelerantes, colorantes y cenizas volantes. Después del curado fueron expuestos a un ambiente agresivo con cloruro de sodio. Los potenciales de corrosión en los cilindros revelaron un fenómeno de corrosión, de acuerdo con el criterio de evaluación que establece la Norma ASTM C876 y la velocidad de corrosión de los cilindros expuestos en cloruro de sodio corresponden a un grado de corrosión despreciable.

Palabras clave: Aditivo, corrosión, concreto, cloruro, potencial de corrosión, velocidad de corrosión

Abstract

This paper aims at determining the influence of additives in the corrosion of reinforced concrete structures by using electrochemical techniques. Their influence on the mechanical properties is determined. The authors performed chemical analyses of the additives, characterizing the steel measure the pH, and evaluate the compressive and flexural strength of the concrete, the porosity and water absorption. The methodology was carried out according to ASTM and ACI standards. The action of the admixtures was evaluated and their effects on the corrosion of reinforced concrete were measured using corrosion potentials and corrosion rates. The carbonatation and penetration of chlorides was also determined. The study was supplemented by a morphologic characterization using a scanning electron microscope. Specimens with and without reinforcement were elaborated, three of each were tested for obtaining an average. Prismatic specimens without reinforcement were also cast with the following chemical additives: Air-entraining, plasticizers, retardants, accelerating, coloring and fly ash. After curing, they were exposed to an aggressive atmosphere with sodium chloride. The corrosion potential in accordance to ASTM C876 standard, revealed that cylinders had corrosion, and the rate corrosion of the cylinders exposed in sodium chloride corresponds a of moderate corrosion degree.

Key words: Admixture, corrosion, concrete, chloride, corrosion potential, corrosion rate

1. Introducción

Una parte importante de las estructuras de concreto se encuentra reforzada con acero y la corrosión de estos refuerzos es la causa principal del deterioro de las mismas. El deterioro causado por la corrosión no tiene descanso, la ciencia y la tecnología continúan realizando nuevos estudios y metodologías para desarrollar materiales más resistentes (Construcción y Tecnología, 2000). El concreto hidráulico es un producto resistente a la compresión y frágil a la flexión y además puede agrietarse desde su colocación, lo que hace inevitable el uso de

materiales que ayuden a mejorar sus propiedades mecánicas del concreto hidráulico. En este sentido la utilización de acero ayuda a aumentar la capacidad de carga del concreto a la flexión.

Los aditivos han proporcionado al concreto características que favorecen el uso de éste en los diferentes climas. El presente trabajo tuvo como objetivo realizar un estudio comparativo para determinar la influencia de los aditivos en el concreto como iniciadores de corrosión empleando para ello pruebas

2. Desarrollo Experimental

electroquímicas, y a la vez observar su efecto en las propiedades mecánicas de los concretos reforzados. Los aditivos empleados son aireante, plastificante, retardante, acelerante, colorante y fly ash.

En muchos países se ha prohibido el uso de CaCl_2 como acelerante del fraguado por su elevada agresividad en la corrosión del acero de refuerzo (Ramírez, 1986). En las regiones tropicales de México, la principal fuente de contaminación de cloruros es la sal proveniente de la brisa marina en las costas (Castro et al., 1998), que puede desencadenar la corrosión localizada en el acero de refuerzo del concreto. Los cloruros también pueden ingresar al concreto a través de aditivos acelerantes de fraguado, o reductores de agua, los cuales suelen contener cloruros en su composición.

El concreto confiere al acero una protección de doble naturaleza, primero actúa como una barrera física que lo aísla del medio ambiente, y segundo el líquido encerrado en los poros del concreto es un electrolito que lo pasiva de forma duradera. El grado de protección que puede dar un concreto, es con frecuencia, una función de la calidad, del espesor del recubrimiento y de una metodología adecuada de construcción. Sin embargo, a pesar de la protección contra la corrosión que proporciona el concreto, se reportan casos de corrosión del acero embebido en él. La corrosión en ambientes marinos, urbanos, rurales o industriales es un problema presente.

La corrosión del acero de refuerzo en las estructuras de concreto, ocurre por la destrucción de la capa pasivante, formada naturalmente sobre el acero embebido en el concreto, y tiene dos causas principales: Por un lado la presencia de una cantidad suficiente de cloruros (añadidos durante la fabricación del concreto o por la penetración del exterior), u otros iones despasivantes en contacto con el refuerzo. Y por otro la disminución de la alcalinidad del concreto cuando éste reacciona con sustancias ácidas del medio ambiente.

Los iones despasivantes provocan una corrosión localizada, mientras que la reducción de la alcalinidad del concreto permite la disolución completa de la capa pasivante y, por lo tanto, ocasiona una corrosión de tipo generalizado (NACE, 1984).

Se realizaron especímenes en series de tres cilindros para efectos de reproducibilidad: con y sin refuerzo, así como especímenes prismáticos sin refuerzo, con incorporación de aditivos químicos: aireantes, plastificantes, retardantes, acelerantes, colorantes y cenizas volantes. Después del curado fueron expuestos a un ambiente agresivo con cloruro de sodio. Los potenciales de corrosión en los cilindros presentaron el fenómeno de corrosión.

Se elaboraron en total 63 especímenes, de éstos, 42 corresponden a cilindro de 6" x 12" de diámetro, de los cuales 18 fueron con aditivos y con acero, 18 sin acero con aditivo, 3 sin acero sin aditivo, y 3 con acero sin aditivo. Además se fabricaron 18 vigas de 20" x 6" x 6" con aditivo sin acero, y 3 vigas sin aditivo y sin acero. Todos los especímenes se realizaron de acuerdo a la Norma ASTM C-192 (ASTM C 192- C 192M- 98, 1998). El concreto trabajado tuvo una resistencia de $f'c = 25 \text{ MPa}$ con una relación agua/cemento de 0.58, el tamaño máximo del agregado de 3/4", con acero de refuerzo de 3/8".

Se tomó lectura del pH de la mezcla de concreto fresco en los diferentes especímenes y se midió la temperatura de cada uno de los especímenes (López et al., 1993). Se realizó análisis químico cualitativo y cuantitativo por medio del Inductively Coupled Plasma (ICP) y por medio del Analizador Elemental para obtener el contenido de C, N, H, S y O (carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y oxígeno), de cada uno de los aditivos, así como del cemento y del acero. Se realizó también un análisis químico cuantitativo y cualitativo al acero y a las muestras de concreto con cada uno de los aditivos, incluyendo concreto simple para determinar su composición por medio de microscopía electrónica de barrido (JEOL JMS-5800LV/EDAX), así como la forma de la partícula del colorante, del fly ash y del cemento. Se realizaron pruebas de resistencia mecánica a la flexión Norma (ASTM C78, 1994) y a la compresión (Norma ASTM C-39, 1994), también se determinó la morfología del concreto endurecido con los diferentes aditivos. Se determinó el contenido de iones cloruro solubles contenidos en agua Norma (ASTM D-1411, 1999) al terminar la etapa de curado. Se determinó la profundidad de carbonatación en el concreto por el método de vía húmeda con indicador ácido - base después del curado Norma (ACI-201 Committee 201, 1982). Se determinó la porosidad y el porcentaje de agua absorbida de muestras de concreto con los diferentes aditivos Norma (ASTM C 642, 1997).

En el proceso de curado se realizó medición de potenciales a los 18 cilindros de concreto con acero y con aditivo, y a 3 cilindros de concreto con acero y sin aditivo, usando un electrodo de referencia de Cu/CuSO_4 (CSE) y un voltímetro digital, utilizando las mismas varillas de refuerzo como electrodo de trabajo.

A los 21 cilindros de concreto se le realizaron pruebas electroquímicas (Bastida, 1991) con el equipo de corrosión Auto Tafel VI.73 de ACM Instruments utilizando la Técnica de Curvas de Polarización con los

especímenes inmersos en salmuera al 3.5 %, por un período de 240 días.

3. Resultados y Discusión

Los datos obtenidos del pH del concreto fresco oscilan en un intervalo de 12 a 13, la temperatura de las mezclas fue de 23 a 29°C.

Los resultados del análisis químico cualitativo y cuantitativo por medio del analizador elemental para obtener el contenido de C, N, H, S y O (carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y oxígeno), del acero de refuerzo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico del acero al carbono

| ANALIZADOR ELEMENTAL CHNS-O | |
|-----------------------------|-----------|
| Elemento | % carbono |
| C | 0.1688 |
| Mn | 1.0758 |
| S | 0.0211 |
| Si | 0.1452 |

En la Tabla 2 se presenta el resultado del análisis químico cualitativo y cuantitativo por medio de Inductively Coupled Plasma (ICP) para cada uno de los aditivos en la cual se muestran los elementos que lo componen cumpliendo con esto la normativa.

Tabla 2. Reporte de análisis químico de los aditivos* por ICP

| Elemento | Aireante | Plastificante | Retardante | Acelerante | Colorante | Fly Ash |
|----------|----------|---------------|------------|------------|-----------|---------|
| Al | - | - | - | - | 0.2188 | 3.688 |
| Ba | - | - | 0.0003 | 0.0003 | 0.0051 | 0.0624 |
| Ca | 0.0093 | - | 0.3372 | 11.99 | 4.610 | 2.876 |
| Cr | - | - | - | - | 0.0383 | 0.0035 |
| Cu | 0.0001 | 0.0043 | 0.0001 | - | 0.0015 | 0.0047 |
| Fe | 0.0015 | 0.0017 | 0.0035 | 0.0006 | 21.8036 | 1.3150 |
| K | 0.0077 | 0.0081 | 0.1550 | 0.2175 | 0.0772 | 0.2845 |
| Mg | 0.0042 | 0.0202 | 0.0308 | 0.0024 | 0.0887 | 0.5143 |
| Mn | 0.0003 | - | 0.0020 | - | 0.0308 | 0.0374 |
| Na | 1.0605 | 0.5948 | 0.0904 | 0.2609 | 0.0603 | 0.0770 |
| Si | 0.0046 | - | 0.0001 | - | 0.7622 | 10.4266 |
| Sr | - | - | 0.0005 | 0.0070 | 0.0058 | 0.0455 |
| Ti | - | - | - | - | 0.0187 | 0.4174 |
| V | - | - | - | - | 0.0075 | 0.0080 |
| Zn | 0.0010 | - | 0.0001 | - | 0.0295 | 0.0011 |

* El valor del análisis 100 % atómico.

La cantidad de iones cloruro solubles contenidos en agua al terminar la etapa de curado se reporta en la Tabla 3, para las muestras de concreto con los diferentes aditivos. De acuerdo al criterio de riesgo para la iniciación de corrosión con relación a los rangos de C_{crit} (Torres, 2001). Los valores < 0,4% se consideran insignificantes.

Tabla 3. Análisis de iones cloruro

| Muestra | %C1 |
|---------------|--------|
| Concreto | 0.0431 |
| Colorante | 0.0431 |
| Fly Ash | 0.0162 |
| Plastificante | 0.0646 |
| Retardante | 0.0539 |
| Acelerante | 0.0539 |
| Aireante | 0.0270 |

En la Tabla 4 se presenta el porcentaje de porosidad de las muestras de concreto con los diferentes aditivos. De acuerdo al criterio de evaluación (Trocónis de Rincón et al., 1997) del 10 al 15 % indica un concreto de moderada calidad.

Tabla 4. Resultado de porosidad del concreto

| Muestra | % Porosidad |
|---------------|-------------|
| Concreto | 12.54 |
| Colorante | 13.40 |
| Fly Ash | 12.34 |
| Plastificante | 12.95 |
| Retardante | 12.91 |
| Acelerante | 14.05 |
| Aireante | 13.69 |

En la Tabla 5 se muestran los resultados del porcentaje de absorción de agua de las muestras de concreto con los diferentes aditivos de acuerdo a la Norma ASTM C 642-97, en la que se tiene una correlación con el porcentaje de porosidad del concreto mostrado en la tabla anterior. De acuerdo a los valores obtenidos y el tiempo de saturación, se puede concluir que los concretos ensayados tienen una baja absorción que es lo que se esperaba (Muhammed Basheer, 2001).

Tabla 5. Resultado de absorción de agua

| ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA (% de Absorción Total) | |
|--|------|
| Concreto | 5.50 |
| Colorante | 5.85 |
| Fly Ash | 5.40 |
| Plastificante | 5.53 |
| Retardante | 5.57 |
| Acelerante | 6.10 |
| Aireante | 6.28 |

Los resultados de las pruebas de Resistencia Mecánica a la flexión Norma (ASTM C78, 1994), y a la compresión Norma (ASTM C39, 1994), se muestran en la Tabla 6. Los cuales cumplen los parámetros esperados por la incorporación de aditivos.

Durante el proceso de curado se realizó la medición de potenciales a los 18 cilindros de concreto

con acero y con aditivo, y a 3 cilindros de concreto con acero y sin aditivo, con electrodo de referencia de $Cu/CuSO_4$ (CSE), y un voltímetro digital, utilizando las mismas varillas de refuerzo como electrodo de trabajo. Los valores de potencial en este caso variaron de -100 a -650 mV, lo que indica que existe la posibilidad de que el material se está corroyendo.

En la etapa posterior al curado, la medición de potenciales de dichos especímenes fue de -150 a -900 mV, indicando la probabilidad de que el material se esté corroyendo.

Esto es de acuerdo a la Norma ASTM C-876-91 (ASTM C-876-91, 1991) que dice que si los potenciales medidos con respecto al electrodo de referencia $Cu/CuSO_4$ (CSE) son más positivos que -200 mV, el riesgo de que ocurra corrosión es del 10%, si están entre -200 mV y -350 mV, se tiene una incertidumbre y si son más negativos

que -350 mV, se tiene una probabilidad del 90% de que se esté corroyendo el acero.

Posterior al curado, se realizaron pruebas electroquímicas en los 21 cilindros de concreto, empleando el equipo de corrosión Auto Tafel VI.73 de ACM Instruments. Se utilizó la Técnica de Curvas de Polarización. Estos especímenes se mantienen inmersos en salmuera al 3.5 %.

En las Figuras 1 a 3 se presentan las curvas de polarización obtenidas a distintos tiempos de exposición para el concreto natural y los concretos elaborados con los distintos aditivos. En la etapa de curado (Figura 1), se aprecia que prácticamente todos tienen el mismo comportamiento y velocidad de corrosión que el concreto natural, a excepción de los concretos con aireante y plastificante, con intensidades de corrosión menores y cuyos potenciales se encuentran entre -400 y -600 mV.

Tabla 6. Resistencia mecánica a la flexión y a la compresión

| Aditivos | Número de Especimen | Resistencia a la Flexión de Vigas | Resistencia a la Compresión de Cilindros | Promedios (MPa) | |
|---------------|---------------------|-----------------------------------|--|-----------------|------------|
| | | Módulo de Ruptura (MPa) | (MPa) | Flexión | Compresión |
| Concreto | I | 4.5 | 26.4 | 4.6 | 25.5 |
| | II | 4.5 | 25.7 | | |
| | III | 4.8 | 24.3 | | |
| Colorante | I | 3.9 | 22.0 | 4.0 | 22.3 |
| | II | 4.1 | 22.2 | | |
| | III | 3.9 | 22.8 | | |
| Fly Ash | I | 4.6 | 26.1 | 4.8 | 26.0 |
| | II | 4.8 | 25.6 | | |
| | III | 4.9 | 26.2 | | |
| Plastificante | I | 4.6 | 24.7 | 4.7 | 24.7 |
| | II | 4.6 | 24.7 | | |
| | III | 5.0 | 24.8 | | |
| Retardante | I | 5.6 | 29.9 | 5.0 | 29.8 |
| | II | 5.3 | 29.6 | | |
| | III | 4.0 | 29.8 | | |
| Acelerante | I | 4.6 | 24.9 | 4.6 | 25.0 |
| | II | 4.3 | 25.2 | | |
| | III | 4.9 | 24.8 | | |
| Aireante | I | 4.6 | 22.3 | 4.5 | 22.1 |
| | II | 4.7 | 22.0 | | |
| | III | 4.1 | 22.0 | | |

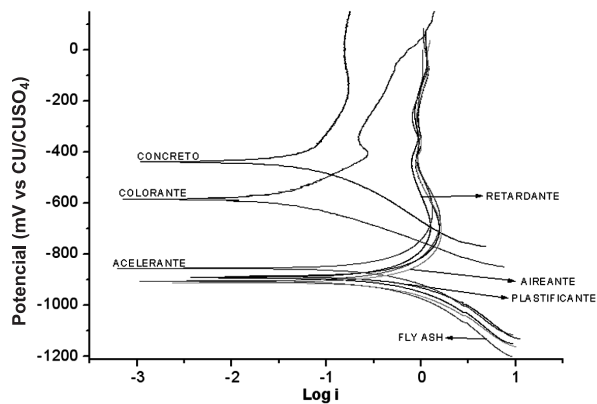


Figura 1. Curvas de polarización obtenidas durante el periodo de curado

Al exponer los especímenes al medio salino (Figura 2), se aprecia como las intensidades de corrosión de los concretos con aditivo empiezan inmediatamente a ser mayores que la del concreto natural. Pero tras cuatro meses de exposición, se observan dos comportamientos distintos, uno agrupando fly ash, retardante, acelerante, plastificante y aireante, en tanto el concreto natural mantiene su tendencia separado del grupo.

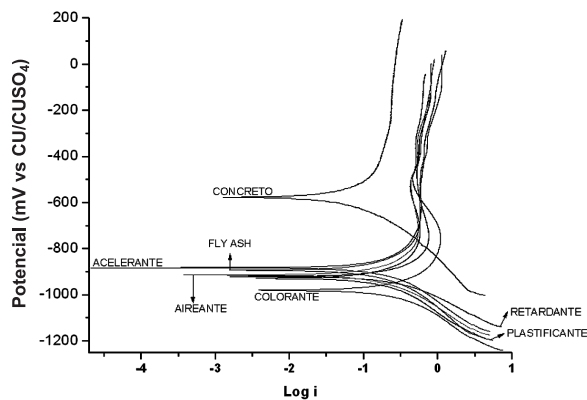


Figura 2. Curvas de polarización obtenidas tras 4 meses de exposición en salmuera

Tras 8 meses de exposición en la Figura 3, se aprecia como las intensidades de corrosión de los concretos natural y fly ash son menores, siendo mayores en los especímenes con colorante, plastificante, retardante, acelerante y aireante.

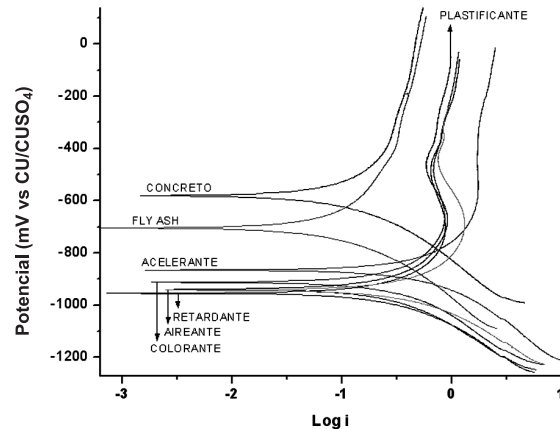


Figura 3. Curvas de polarización obtenidas tras ocho meses de exposición al medio salino

En el período de curado se observa el inicio de la corrosión, la cual se incrementó una vez que los especímenes quedaron inmersos en salmuera al 3.5% de NaCl, iniciando así el fenómeno de corrosión. Después de los 60 días el acero presentó una tendencia a la pasivación como se observa en la Figura 4, en esta figura se presentan las velocidades de corrosión tras 8 meses de exposición. El proceso de pasivación es claramente visualizado en las curvas de los concretos con plastificante, retardante, aireante y colorante.

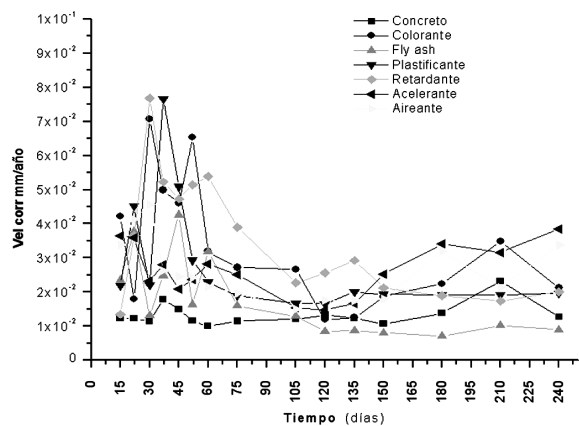


Figura 4. Velocidades de corrosión, comprende período de curado y exposición en salmuera

En la Tabla 7 se muestran las velocidades de corrosión que corresponden a los gráficos de curvas de polarización mostrados con anterioridad. Se observa que los concretos con aditivos tienen una mayor velocidad de corrosión como se observa en la Figura 4, a excepción del concreto con fly ash.

Tabla 7. Resultado de velocidades de corrosión

| Especimen | Velocidad de corrosión $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | | |
|---------------|--|-----------------------|-----------------------|
| | Curado | 4 meses | 8 meses |
| Concreto | 1.11×10^{-4} | 0.74×10^{-4} | 7.95×10^{-4} |
| Colorante | 3.10×10^{-4} | 1.66×10^{-4} | 1.32×10^{-4} |
| Fly Ash | 1.54×10^{-4} | 0.80×10^{-4} | 0.55×10^{-4} |
| Plastificante | 4.76×10^{-4} | 1.04×10^{-4} | 1.27×10^{-4} |
| Retardante | 3.25×10^{-4} | 1.41×10^{-4} | 1.25×10^{-4} |
| Acelerante | 1.74×10^{-4} | 0.96×10^{-4} | 2.39×10^{-4} |
| Aireante | 0.42×10^{-4} | 0.93×10^{-4} | 2.10×10^{-4} |

4. Conclusiones

Se realizó una completa caracterización de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los especímenes elaborados, encontrando que el colorante y el aireante son los que más afectan la resistencia mecánica del concreto. Por otro lado, se observó que los especímenes menos afectados por la absorción de agua y la porosidad fueron el concreto natural y el fly ash.

Respecto a la evaluación de su desempeño en el medio salino, se pudo observar que el colorante, plastificante, retardante, acelerante, y aireante, se comportan de una manera similar, mostrando un mejor comportamiento el fly ash casi similar al concreto natural el cual ofrece una protección natural por sí solo al acero de refuerzo. El concreto con fly ash tipo f mejoró sus características por el acomodo de sus partículas en la mezcla. En términos generales la calidad de los agregados, la relación agua/cemento y el aditivo empleado juegan un papel muy importante en la elaboración de las mezclas y los resultados obtenidos. El desempeño general de los especímenes tras ocho meses de exposición es muy bueno, ya que prácticamente todos desarrollan velocidades de corrosión entre 0.55×10^{-4} y 4.76×10^{-4} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ que son velocidades muy bajas que de acuerdo a la Red Durar (Troconís de Rincón et al., 1997), y que representan un nivel de corrosión bajo.

5. Agradecimientos

Se agradece al Cimav por su apoyo, a Conacyt por la beca otorgada, a Coprechisa por la donación de los materiales.

6. Referencias Bibliográficas

ACI 201 (1982), Committee 201, "Guide to durable concrete". Report ACI 201R, American Concrete Institute, Detroit, EUA.

ASTM C-876 (1991), "Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.

ASTM C78 (1994), "Standard Test Methods for Flexural Strength of Concrete" (Using simple Beam with Third-Point Loading). ASTM. U.S.A.: 3 págs.

ASTM C39 (1994), "Standard Test Methods for Strength of Cylindrical Concrete Specimens" ASTM U.S.A. 5 págs.

ASTM C 642 (1997), "Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete1" U.S.A.

ASTM C 192/ C 192M (1998), "Estándar Test Meted for Production and Cured Especimenes of Test Concretes in the Laboratory"

ASTM D 1411 (1999), "Standard Test Methods for Water-Soluble Chlorides Present as Admixtures in Graded Aggregate Road Mixes"

Bastida J.M. (1991), "Técnicas Electroquímicas de Estudio de la Corrosión", en U.E.I. de Corrosión y Protección del C.S.I.C., Retrospectivas de los Estudios de Corrosión en España en el periodo de 1960-1990, España.

Castro Borges P., Castillo Salazar R., Carpio Pérez J. J., Genescá Llongueras J., Helene P., López González W., Pazini Figueiredo E. J., Sanjuán Barbudo M. A., y Véleva Muleshkova L. (1998), "Corrosión en estructuras de concreto armado" Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C. Primera edición, México.

Construcción y Tecnología (2000), Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C., Junio.

López W., González J. A., y Andrade C. (1993), "Influence of temperature on the service life of rebars". Cem. & Conc. Res., Vol. 23, : 99. 11.30-11.40.

Muhammed Basheer P.A. (2001), " Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology" Principles, Techniques and Applications, Edited by Ramachandran, V.S. Beaudoin, J.J. ©2001 William Andrew Publishing/Norwich, New York, U.S.A. 964 pgs.

NACE (1984), "Corrosion Basics An Introduction", National Association of Corrosion (NACE), U.S.A.

Ramírez C. (1986), Recubrimientos Anticorrosivos, su selección, aplicación e inspección, México.

Torres Acosta A. (2001), IMT, Publicación técnica, "Diseño de estructuras de concreto con criterios de durabilidad", México.

Troconís de Rincón O., Romero de Carruyo A., Andrade C., Helene P., y Díaz I. (1997), DURAR "Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado" CYTED Red Temática XV.B Durabilidad de la Armadura.