

Determinación de la despasivación en varillas de acero de refuerzo en solución poro de agua de mar por medio de técnicas electroquímicas

Determination of depassivation in reinforcing steel rods exposed to pore seawater solution by using the electrochemical techniques

Darío Yesid Peña B.¹, Hugo Estupiñán D.², Custodio Vásquez Q.³, Elkin Mejía Ch⁴.

1 Ph. D en Tribología, Profesor Asociado, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigaciones en Corrosión. Email: dypena@uis.edu.co

2 Ph. D en Ingeniería Química, Profesor, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Colombia.

3 M.Sc en Ingeniería Metalúrgica, Profesor Titular, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigaciones en Corrosión.

4 Capitán de Corbeta. Armada Nacional de Colombia

Recibido 25/01/2011, Aceptado 20/05/2011

RESUMEN

La corrosión del acero suele ser una de las principales causas de deterioro del concreto en estructuras de concreto reforzado expuestas al agua de mar. La corrosión del acero en el concreto es un proceso electroquímico y se produce cuando existe una diferencia de potencial entre dos puntos de la armadura, formándose una pila electro-lítica, en la que el ánodo y el cátodo se conectan a través del agua contenida en los poros de la pasta de cemento hidratada. Ensayos electroquímicos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), pulso galvanostático y resistencia a la polarización lineal (RPL), fueron realizados en una celda plana de tres electrodos, variando la concentración de cloruros entre 0,5 y 3,5% en peso de una solución poro de concreto. Se emplearon dos contra-electrodos de grafito, un electrodo de trabajo (acero) y un electrodo de referencia de calomel saturado. Mediante el análisis de resultados, se observó la influencia directa de la concentración de cloruros sobre la despasivación del acero, cuya concentración crítica fue de 2,5%. Finalmente, se presenta un análisis de la relación entre las diferentes técnicas para el análisis de corrosión de las varillas de refuerzo en solución poro.

Palabras Clave: Solución poro, Varilla de refuerzo, Picado, Electroquímica, EIE, RPL.

ABSTRACT

The corrosion of steel is often a major cause of deterioration of concrete in reinforced concrete structures exposed to seawater. The corrosion of steel in concrete is an electrochemical process that occurs when there is a potential difference between two points on the armature, forming an electrolytic cell in which the anode and cathode are connected through the water in the pores of hydrated cement paste. Electrochemical tests electrochemical impedance spectroscopy (EIS), galvanostatic pulse and linear polarization resistance (LPR), were performed on a flat three-electrode cell, the chloride concentration ranging between 0.5 and 3.5% by weight of a concrete pore solution, two graphite counter-electrodes, a working electrode (steel) and a calomel reference electrode saturated were used. By analyzing results, it was observed the direct influence of the concentration of chloride on steel depassivation whose critical concentration was 2.5%. Finally, an analysis of the relationship between different techniques for the analysis of corrosion of reinforcing bars in pore solution was discussed.

Key words: Pore solution, Reinforcing bar, Pitting, Electrochemistry, EIS, LPR.

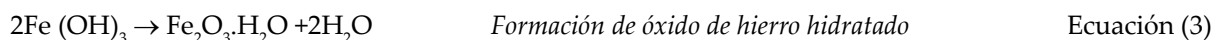
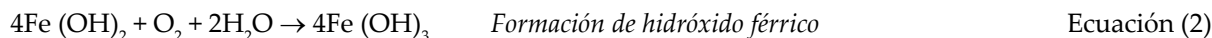
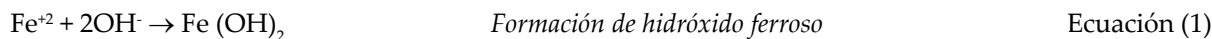
1. Introducción

La sinergia del concreto con el acero de refuerzo se basa en que el concreto provee al refuerzo de una protección tanto química como física contra la corrosión. La protección química se debe a la alcalinidad del concreto, la cual produce una capa de óxido (del orden de un par de nanómetros) en la superficie del acero, impidiendo que continúe corroyéndose. A este fenómeno se le denomina pasividad, ya que la capa de óxido evita la propagación de la corrosión del acero. Esta alcalinidad del concreto se debe, principalmente, al hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se forma durante la hidratación de los silicatos del cemento y a los álcalis (sodio y potasio) que pueden estar incorporados como sulfatos en el clinker. Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa contenida en los poros en valores entre 12 y 14, es decir, en el extremo más alcalino de la escala de pH.

El concreto también funciona como una capa física protectora contra los agentes ambientales (oxígeno, agua, cloruros, dióxido de carbono) que pudieran despasivar al acero e iniciar su corrosión [1, 2]. En el concreto existen poros que naturalmente se llenan con el tiempo de la solución marina que lo rodea. Debido a que es muy difícil realizar mediciones electroquímicas en los poros, se ha diseñado la

solución poro de concreto para simular el entorno químico presente en los poros del hormigón. En 1981 Diamond, usando un dispositivo de extracción del agua del poro para obtener la solución de los especímenes de mortero, demostró que el pH del cemento hidratado es más alto que el de una solución de hidróxido de calcio, contrario a lo que se pensaba anteriormente. Él además determinó que el agua del poro, era una solución de hidróxidos de sodio y de potasio, los cuales eran responsables del alto pH en la solución del poro del concreto, junto con el hidróxido de calcio [3].

En la corrosión del acero dentro del hormigón, el proceso anódico no se produce hasta que la capa protectora del acero se elimina en un ambiente ácido (por ejemplo la carbonatación del hormigón) o se hace permeable por la acción de los iones Cl^- , y el proceso catódico no se produce hasta que en la superficie del acero se suministre una cantidad suficiente de oxígeno y agua [4, 5]. Esto produce inicialmente hidróxido ferroso de color verdoso y, con mayor grado de oxidación, óxido ferroso-férrico, de color negro, e hidróxido férrico, rojizo [5]. En ausencia de suficiente oxígeno, no se forma óxido expansivo ya que no se puede desarrollar la formación de hidróxido férrico. Las reacciones son las siguientes [6]:



La transformación del hierro metálico en óxido ($(\text{H}_2\text{O})_x\text{FeO}$) viene acompañada de un incremento de volumen que puede llegar a ser del 600% del tamaño original del metal, lo que se considera la principal causa de la expansión y fisuración del hormigón [4, 5]. La fuerza electromotriz lleva la corriente de corrosión del ánodo al cátodo a través del electrolito; por lo tanto, la velocidad de corrosión está influida por los siguientes factores [7]:

- El pH del electrolito en el hormigón, que se ve afectado fundamentalmente por la carbonatación.
- La disponibilidad de oxígeno y agua capilar.
- La concentración de Fe^{+2} en el hormigón junto a la armadura.

La velocidad de corrosión de un acero en estado pasivo embebido en hormigón es de $0,1 \mu\text{m/año}$; al despasivarse, el acero se corroerá a una velocidad mayor de al menos

tres órdenes de magnitud [8]. En la superficie del acero, las áreas que actúan como ánodo y como cátodo pueden estar muy próximas (micropilas de corrosión), a distancias medianas (macropilas de corrosión), e incluso a distancias relativamente grandes. En consecuencia, si el hormigón está suficientemente húmedo para garantizar la conexión electrolítica, la corrosión puede ocurrir incluso en áreas de la estructura donde sea difícil el acceso directo del oxígeno a la superficie de la armadura [9, 10].

En pilares y columnas situadas en agua de mar, la parte de hormigón situada bajo el nivel del mar está saturada con agua, mientras que las zonas situadas en lo alto de la columna permanecen relativamente secas. Justo por encima de la zona de mareas, hay una acumulación de iones cloro, procedente de la evaporación del agua de mar. La experiencia muestra un daño por corrosión severa y temprana en esta zona. Se ha comprobado que se desarrolla un esquema de corrosión por macropila, con una reacción catódica fundamentalmente en las áreas pasivas situadas

por encima del agua y procesos anódicos en las zonas con acumulación de iones cloro [8, 11].

La corrosión tiene un período de iniciación, en el que se produce la desprotección del acero, y un período de propagación, en el que se produce la corrosión del acero. El concepto de durabilidad del hormigón armado se fundamenta en evitar que se alcance al periodo de propagación durante la vida de servicio de la estructura, poniendo los medios necesarios para dilatar lo máximo posible el periodo de iniciación [12]. La protección del acero se puede perder por destrucción de la capa de pasivación, efecto que causan los halógenos (y, entre ellos, los cloruros). Para que se produzca el proceso anódico es necesario que se destruya la capa pasiva; sin embargo, el proceso catódico puede ocurrir incluso si la capa pasiva está intacta. En el caso de corrosión por cloruros, se produce la corrosión por picaduras, debido a que la pasivación se pierde solamente en pequeñas áreas de la superficie, produciéndose una reducción local importante de la sección de la armadura [5]. Además, los iones cloruro actúan como un catalizador dentro de la picadura y aceleran la corrosión del hierro en la picadura anódicamente activa [9].

El contenido crítico de cloruros es la cantidad de cloruros que provoca la corrosión activa del acero. Hasta ahora no se ha encontrado un valor único de este contenido crítico, debido a que varía en función de las características del hormigón (pH de la solución de los poros, contenido de humedad, temperatura, tipo de catión que acompaña al cloruro, contenido de C3A y finura del cemento, adiciones, etc.) y del acero (composición, impurezas, desigualdades de la superficie, envejecimiento) [13]. Todos estos parámetros influyen en la naturaleza de la capa pasiva, lo que determina el potencial eléctrico que presenta la armadura. Además, la naturaleza de la capa pasiva evoluciona con el tiempo, y por lo tanto también lo hace el potencial. Pourbaix confirmó que el acero situado en soluciones alcalinas que contengan iones cloruros puede sufrir corrosión localizada, por lo que para un pH y una concentración de cloruros determinada, se puede detectar un potencial (llamado potencial de picadura), por encima del cual el acero se corroe [14].

2. Materiales y Métodos

Se fabricaron 16 probetas de acero al carbono a partir de un torón de refuerzo (figura 1). El área de exposición al medio se limitó por medio de la utilización de una pintura epóxica.

Las dimensiones de la probeta fueron de 0,28 cm de diámetro, 14 cm de altura y 1,76 cm² de área expuesta. El análisis químico de las varillas de torón, se realizó por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X por

Figura 1. Probeta de acero al carbono, empleada en los ensayos electroquímicos.

Figure 1. Carbon steel specimen, used in the electrochemical tests.



energía dispersa (EFRX). Se analizaron dos puntos diferentes y la composición corresponde al promedio de los datos obtenidos. Los datos se observan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero de refuerzo.

Table 1. Chemical composition of steel reinforcement.

| Elemento | Composición (%) grado A 250 (EFRX) |
|-----------|------------------------------------|
| manganeso | 0,835 ± 0,013 |
| fósforo | 0,016 ± 0,006 |
| azufre | 0,024 ± 0,004 |
| hierro | 98,658 ± 0,122 |
| silicio | 0,443 ± 0,016 |
| aluminio | 0,023 ± 0,017 |

Se realizó la preparación superficial de las probetas, siguiendo la norma ASTM G1-90. Para la realización de las pruebas de laboratorio se preparó una solución simulada poro de concreto; luego de formada la capa protectora en la superficie de la varilla de refuerzo se adicionaron cloruros en concentraciones de 0,5 hasta 3,5% en peso en una solución poro, cuya composición fue 8,33 g/L NaOH, 23,3 g/L KOH y 2 g/L Ca(OH)₂, en agua destilada [15].

En un potencióstato/galvanostato marca Gamry se realizaron los ensayos electroquímicos de RPL, EIE y Pulso Galvanostático en una celda de con cuatro electrodos, uno de referencia de calomel saturado, dos contra-electrodos de grafito y la barra de acero como electrodo de trabajo. La caracterización de los óxidos y su morfología, fue realizada mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Confocal.

3. Resultados y Análisis

Los resultados obtenidos, relacionados a los ensayos con solución poro sin cloruros, se refieren a las medidas del potencial de corrosión y velocidades de corrosión del electrodo de acero al carbono por el método de las técnicas de RPL, y Pulso Galvanostático. El potencial de circuito abierto se realizó basándose en el criterio de la norma ASTM C876-91. En la figura 2 se observa que para las primeras 42 horas de exposición los valores del potencial alcanzaron valores de potencial más nobles, pasadas 72 horas las varillas estabilizaron su potencial de corrosión en un potencial de -220 mV.

Según el criterio de la norma ASTM C876-91, existe una probabilidad de corrosión incierta; estos valores de potencial de corrosión se complementaron con valores de i_{corr} por medio de la técnica RPL, los cuales mostraron un comportamiento pasivo de las varillas, transcurridas 144 horas, (figura 3). Este comportamiento es muy similar a los mostrados en otros trabajos de investigación [15, 16].

Figura 2. Potencial de corrosión en solución poro sin cloruros.

Figure 2. Corrosion potential in pore solution without chlorides.

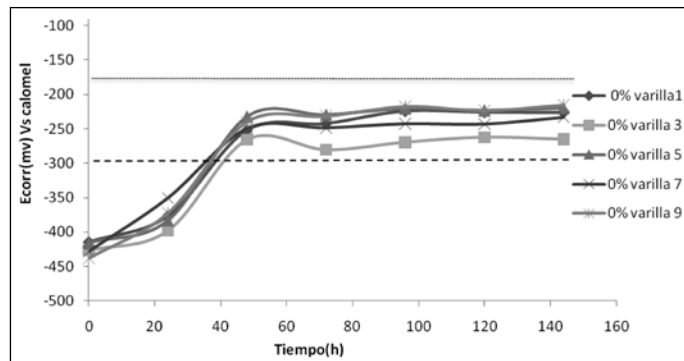
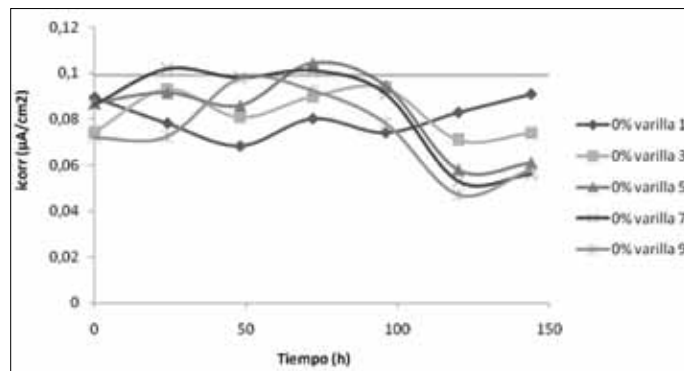


Figura 3. Densidad de corriente en solución poro sin cloruros por RPL.

Figure 3. Current density in pore solution without chloride by LPR.

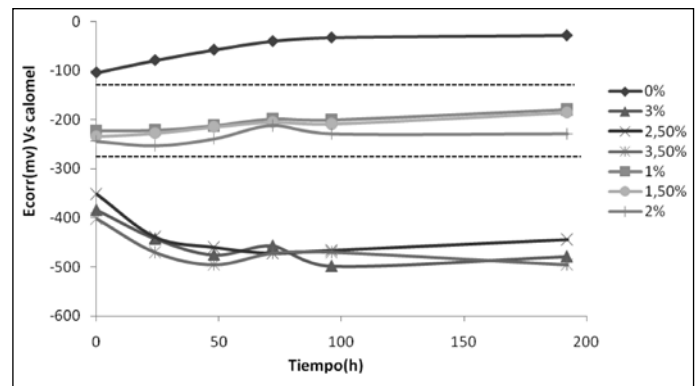


De acuerdo a la revisión de la literatura, donde se encontró que existe una gran variabilidad en la concentración crítica de cloruros [15,17], se escogió un valor de 1,0% en peso de NaCl como concentración crítica de cloruros; concentración en la cual y durante un periodo de 15 días, no se presentó despasivación del acero; por la cual se incrementó en 1,5% el porcentaje de cloruros en la solución, para obtener corrosión por picado sobre el acero de refuerzo [15,18].

El ataque por picado del acero se presentó 8 horas después de dicho incremento, a partir del cual se comenzó a monitorear velocidades de corrosión por medio de las variaciones en el potencial de corrosión y la técnica RPL, presentando una caída del potencial y un aumento considerable de la corriente de corrosión; además, se hizo la comparación de las técnicas RPL y Pulso Galvanostático para el análisis del comportamiento del refuerzo del concreto ante la presencia del ión cloruro en estado activo. Se determinó que la concentración crítica fue de 2,5% en peso de NaCl. En las figuras 4, 5 y 6 se puede observar que las varillas expuestas a una concentración de 2,5 a 3,5% de cloruros evolucionan a un estado activo, las varillas expuestas a una concentración de 1 y 2% presentaron un estado incierto en su potencial de corrosión, pero se corrobora con el i_{corr} que estas varillas presentan un estado pasivo, al igual que el blanco.

Figura 4. Potencial de corrosión en solución poro con y sin cloruros.

Figure 4. Corrosion potential in pore solution with and without chlorides



En la figura 7 se comparan las velocidades de corrosión para una concentración de cloruros de 2,5 por las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y Pulso Galvanostático.

En las figuras 4 a 7 se observa que las densidades de corriente determinadas por la técnica de RPL son mucho menores que las de Pulso Galvanostático; esto se debe a que la técnica RPL tiene en cuenta la caída óhmica y los

Figura 5. Densidad de corriente en solución poro sin y con cloruros por RPL.

Figure 5. Current density in pore solution with and without chloride by LPR

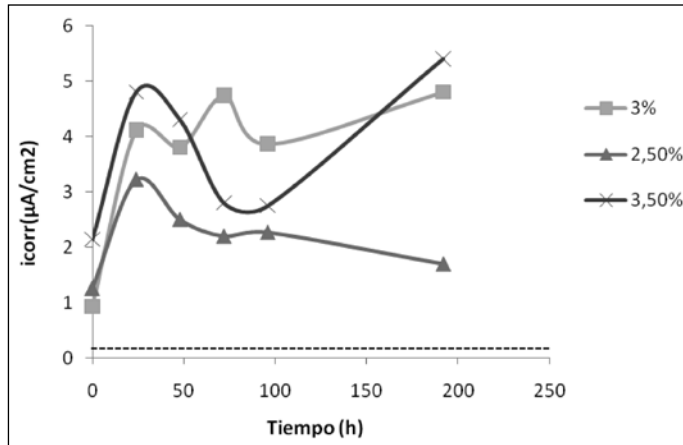


Figura 6. Densidad de corriente en solución poro con cloruros por pulso galvanostático.

Figure 6. Current density in pore solution with chlorides by galvanostatic pulse.

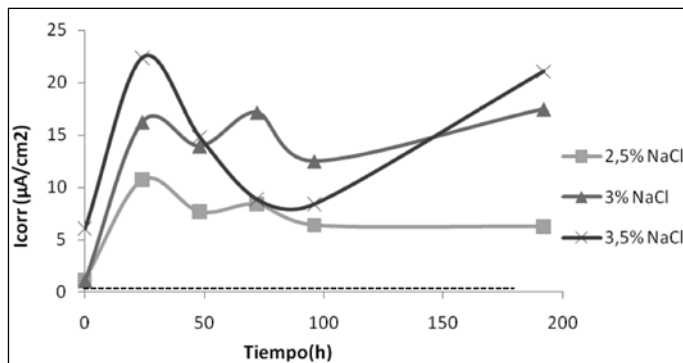
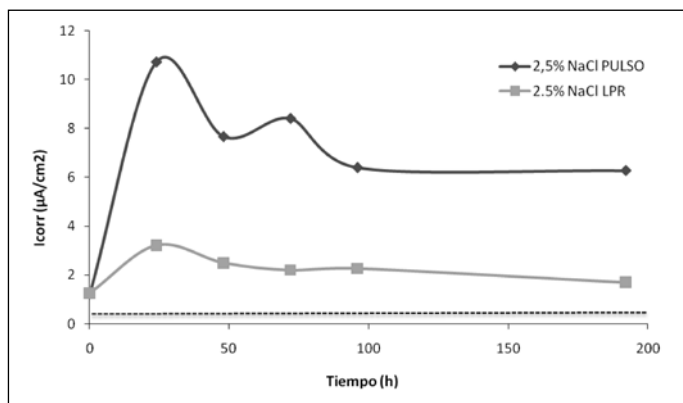


Figura 7. Densidad de corriente en solución poro con cloruros.

Figure 7. Current density in pore solution with chlorides.



procesos faradaicos; de igual forma mediante el análisis de técnicas electroquímicas las varillas presentan la misma tendencia a la corrosión y un comportamiento activo a la corrosión dentro del sistema.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica determina parámetros electroquímicos que ocurren en la interfase metal-óxido-electrolito. En la región de bajas frecuencias en el diagrama de Bode, se detectan los procesos de transferencia de carga (procesos faradaicos), que tienen lugar en la interfase metal-electrolito. Las figuras 8 y 9 son ejemplos de los espectros de Bode de las muestras en estado activo (atacada por cloruros) y en estado pasivo, respectivamente, superpuestos con las gráficas simuladas en el software Zview®.

Figura 8. Diagrama de Bode experimental y simulación en estado activo.

Figure 8. Bode diagram of experimental and simulation in active state.

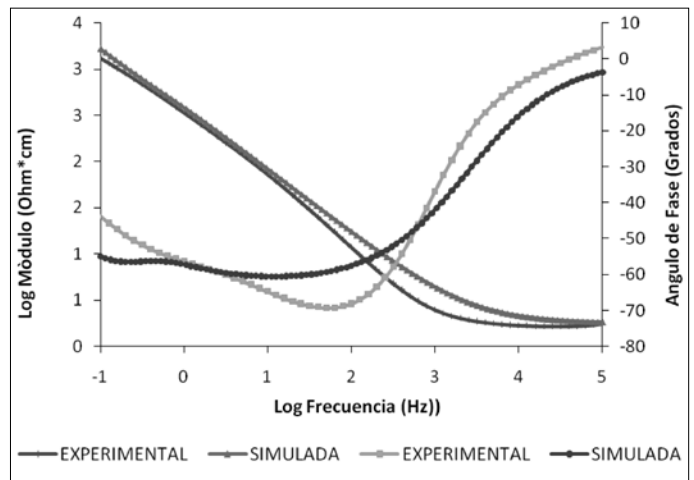
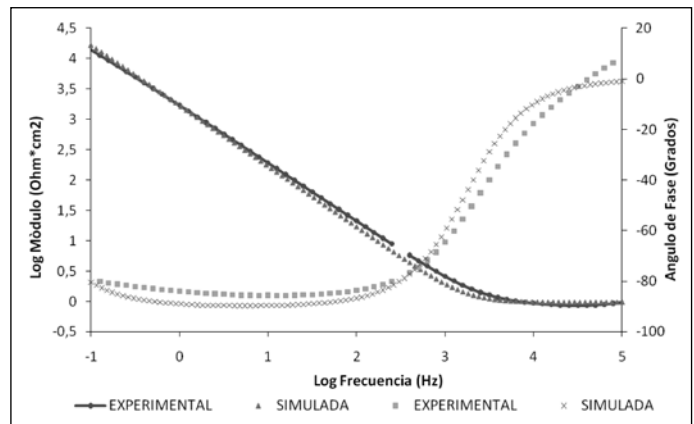


Figura 9. Diagrama de Bode experimental y simulación en estado pasivo.

Figure 9. Bode diagram of experimental and simulation in a passive state.



Para el acero en estado activo hay una constante de tiempo a bajas frecuencias con un ángulo de fase de 70 grados, lo que indica la presencia de una película de óxido no conductora, con tendencia a ser protectora, pero no lo suficiente para evitar el picado. A más bajas frecuencias la curva descendiende su ángulo de fase a -45° , indicando que el metal se encuentra en estado de corrosión activa. En el diagrama de bode de la figura 9 para el acero en estado pasivo, se presentan dos constantes de tiempo traslapadas a un ángulo de fase de -90° indicando, la presencia de una película de óxido protectora y estable, no porosa, no soluble, que mantiene el metal protegido contra el picado. A más bajas frecuencias el ángulo de fase es de -80° , indicando que el metal se encuentra en un estado de corrosión mínima.

La tabla 2 muestra el análisis de DRX de los productos de corrosión formados en la superficie del acero, donde se observa tanto la presencia de un óxido característico de la corrosión en este medio como de oxi-hidróxidos, la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$). También, la akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) se reportó en todos los especímenes investigados, pero hubo similitud en todas las probetas en cuanto a la presencia de $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-FeOOH}$.

Tabla 2. Resultados de la cualificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión.

Table 2. Qualification results of the analysis of X-ray diffraction of corrosion products.

| Fase Cristalinas | No. Tarjeta PDF-2 | Nombre |
|-------------------------|-------------------|---------------|
| Fe_3O_4 | 010-89-0688 | Magnetita |
| FeO(OH) | 010-73-9835 | Goetita |
| FeO(OH) | 010-74-1877 | Lepidocrocita |
| KCl | 010-89-3619 | Silvita |
| NaCl | 010-71-4662 | Halita |
| FeO(OH) | 000-34-1266 | Akaganeita |
| Ca(OH)_2 | 010-72-0158 | Portlandita |

En la Figura 10 se muestran las fotografías tomadas a las muestras en estado pasivo y corroídas.

Figura 10. Imágenes a 5X de varillas expuestas a solución poro; a) sin cloruros y b) con 2,5% de cloruros.
Figure 10. Images of rods exposed to pore solution; a) non-chloride and b) 2,5% of chlorides. 5X.

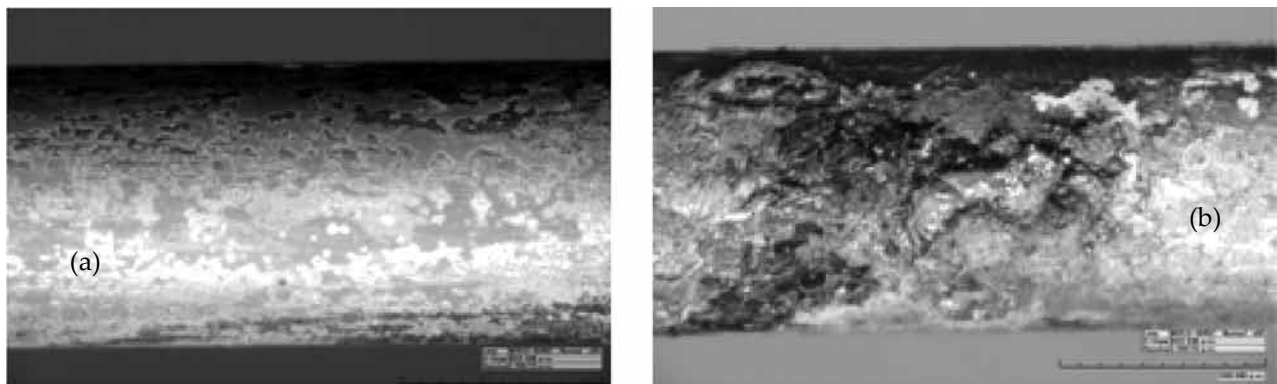
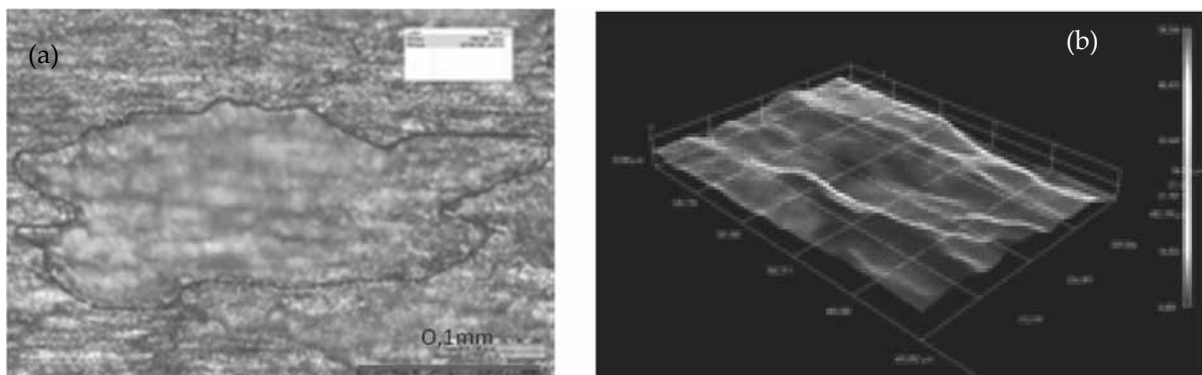


Figura 11. Área del picado a) y reconstrucción del picado b) a 560X, con 2,5% de cloruros en microscopio confocal.
Figure 11. Pitting area a) and reconstruction of pitting b) at 560X, with 2.5% of chlorides in confocal microscope.



En la figura 10a, el acero fue expuesto a la solución poro, observándose la película protectora en la superficie de al acero. En la fotografía de la figura 10b, la varilla fue expuesta al sistema solución poro-cloruros, se observa corrosión por picado y se hace la respectiva reconstrucción del picado. De acuerdo a los análisis del DRX y a la morfología del daño superficial, se determinó que el tipo de daño es una combinación de corrosión uniforme y daño por picado con destrucción de la capa pasiva del acero de refuerzo cuando los cloruros la despasivaron en sitios preferenciales. En la figura 11 se muestra una reconstrucción del picado, en una varilla de concreto, la cual ha sido inmersa en solución poro con 2,5% de cloruros.

4. Conclusiones

La concentración crítica de iones cloruro fue de 2,5% en peso de NaCl en la superficie del acero, la película protectora a esta concentración se rompió y empezó la corrosión en el refuerzo. La técnica de pulso galvanostático y RPL permitió establecer cuantitativamente el estado activo de la varilla de refuerzo; la técnica de pulso fue menos conservativa que la técnica de RPL, ya que no tiene en cuenta la resistencia faradaica ni la caída óhmica. Por medio de la técnica de corriente alterna EIE se analizó la capacidad protectora y estabilidad de capa de los óxidos presentes en el acero de refuerzo tanto en estado pasivo como activo. Se caracterizaron los óxidos formados sobre la superficie de la varilla por medio de la técnica de DRX obteniéndose así compuestos característicos de aceros expuestos a un medio alcalino simulando un ambiente marino, no se formó hematita debido posiblemente a que hubo alta concentración de oxígeno combinado con un alto pH presente en el sistema.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Armada Nacional de Colombia por la financiación de esta investigación y a los Ingenieros Nelson Puentes y Fredy Delgado por sus contribuciones a este trabajo.

Referencias

- [1] Fontana, M. G., Corrosion Engineering, Mc GrawHill, Nueva York, 1986.
- [2] Mindess, S., Young J.F., Concrete, Prentice Hall, Nueva Jersey, 1981.
- [3] Diamond, S., Effects of two danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes, Cement and Concrete Research, 11, 383-394, 1981.

- [4] Mentha, P. K., Monteiro, J. M., Properties and Materials, Concrete Structure, Prentice Hall, 1986.
- [5] Galligo Estévez., J. M., Los procesos de corrosión de las armaduras. En: CEDEX, Curso sobre durabilidad y reparación de estructuras de hormigón, Madrid, CEDEX, 1998.
- [6] Sandberg, P., Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete, Tesis Doctoral, Lund Institute of Technology, Division of Building Materials, 1998.
- [7] Ahmad, S., Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review, Cement and Concrete Composites, 25, 459-471, 2003.
- [8] American Concrete Institute (2002) Protection of Metals in Concrete Against Corrosion [Internet, Detroit, American Concrete Institute Ed. Disponible desde: < <http://mahabghodss.net/NewBooks/www/web/digital/standard/ACI/Part%201/222R-01.pdf> > [Acceso 15 de Enero 2011].
- [9] Comité Eurointernacional del Hormigón, Durabilidad de estructuras de hormigón. Guía de diseño CEB, Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos boletín Ed., Madrid, 1996.
- [10] Andrade, C., Alonso, C., Sarriá, J. y Castellote, M., Conceptos básicos sobre corrosión de armaduras. En: Curso de Estudios Mayores de la Construcción, Durabilidad de estructuras de hormigón: vida útil, refuerzo y reparación, Madrid, Instituto de Ciencias de la construcción Eduardo Torroja-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1998.
- [11] Sagues, A.A., Pech CanulL, M.A., Shahid Al-Mansur, A.K.M., Corrosion macrocell behavior of reinforcing steel in partially submerged concrete column, Corrosion Science, 45, 7-32, 2003.
- [12] BRE Centre for Concrete Construction, Corrosion of steel in concrete, BREPress, London, 2000.
- [13] Castellote, M., Andrade, C., Alonso, C. Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and of the nonstationary diffusion coefficient values, Corrosion Science, 44, 2409-2424, 2002.
- [14] Alonso, C., Castellote, M. y Andrade, C., Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements, Electrochimica Acta, 47, 3469-3481, 2002.
- [15] Lianfang Li, Sagües, A.A., Effect of chloride concentration on the pitting and repassivation potentials of rein-

forcing steel in alkaline solutions, Corrosion/99, paper 567, 1999.

[16] Valdés, M., Vázquez, M. (2004) Corrosión de un acero de construcción en solución simulada de poro [Internet], La Serena-Chile, Asociación Argentina de Materiales. Disponible desde: <<http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/19.pdf>> [Acceso 15 de Enero 2011].

[17] Corrosion and Protection of Metals in Contact with Concrete, COST-509, 1995, Sevilla-España, (September 1995), Chloride penetration and service life, P. Bamforth, Sevilla.

[18] Moreno M, Morris W., Alvarez M.G., Duffó G.S., Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solution Effect of carbonation and chloride content, Corrosion Science, 46, 2681–2699, 2004.