COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO ACTIVADO ALCALINAMENTE A BASE DE METACAOLÍN/ADICIÓN MINERAL

F. R. VÁZQUEZ LEAL¹, J. M. MENDOZA RANGEL¹, P. PÉREZ CORTÉS²,
J. I. ESCALANTE-GARCÍA²

¹ Universidad Autónoma de Nuevo León-UANL, Facultad de Ingeniería Civil, Ciudad Universitaria S/N, San Nicolás de los Garza CP 66455 N.L., México.

² Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo, Grupo de Ingeniería Cerámica, Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial, Ramos Arizpe, Coahuila, MX C.P. 25900, Saltillo, Coahuila, México.

RESUMEN

Esta investigación evidenció mediante técnicas electroquímicas la pasivación de las varillas embebidas en materiales activados alcalinamente (MAA) utilizando como precursores metacaolín y carbonato de calcio en tres diferentes porcentajes de sustitución y curado en laboratorio a 23° C. Se realizaron mediciones de potencial de corrosión (Ecorr), resistencia a la polarización (Rp) y densidad de corriente (icorr). Los datos obtenidos sugieren que se alcanzó la pasividad de las varillas embebidas a los 7 días de curado. La sustitución de metacaolín por carbonato de calcio resultó viable, al no influir en los valores electroquímicos y de alcalinidad, al situarse en valores muy cercanos a 21 días de curado respecto a la mezcla de referencia.

Palabras clave: pasivación, mortero activado alcalinamente, técnicas electroquímicas, metacaolín, carbonato de calcio.

ABSTRACT

This investigation evidenced by electrochemical techniques the passivation of rebars embedded in alkali activated materials (AAM) using metakaolin and calcium carbonate as binders in three different replacement percentages and laboratory curing at 23° C. Corrosion potential measurements (Ecorr) were made, polarization resistance (Rp) and current density (icorr). The data obtained suggest that passivity of the embedded rebars was reached after 7 days of curing. The substitution of metakaolin with calcium carbonate was viable, as it did not influence the electrochemical and alkalinity values, since it was very close to 21 days of cure with respect to the reference mixture.

RESUMO

Esta pesquisa evidenciou, por testes eletroquímicos, a passivação de hastes embutidas em materiais ativados alcalinamente (MAA) utilizando como precursores metacaulin e carbonato de cálcio em três diferentes porcentagens de substituição e curado em laboratório a 23°C. Foram realizadas medidas de potencial de corrosão (Ecorr), resistência à polarização (Rp) e densidade de corrente (icorr). Os dados obtidos sugerem que a passividade das hastes embutidas foi alcançada após 7 dias de cura. A substituição do metacaulin por carbonato de cálcio foi viável, pois não influenciou os valores eletroquímicos e de alcalinidade, uma vez que estiveram muito próximos aos 21 dias de cura em relação à mistura de referência.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de ofrecer materiales durables alternativos al cemento portland (CP) aprovechando residuos industriales y minerales de abundancia en la naturaleza ha impulsado el uso de puzolanas en las últimas décadas. Una característica de durabilidad del concreto reforzado a base de CP reside en las condiciones de alcalinidad ($\text{pH} > 12$) necesarias para promover la formación de una capa superficial en el acero embebido que lo mantiene en estado de pasivación al restringir la interacción de los iones metálicos con la solución de poro para la formación de productos de corrosión. Dicha capa ha sido reportada como un sistema de doble capa (H. Burak et. al., 2013; Jin-yang et.al., 2017): una interna, compacta y protectora, con espesores de 2-5 nm con productos similares a magnetita (Fe_3O_4) (Ming et.al., 2016); y una externa, no protectora, con espesores de 10-15 nm con productos del tipo Fe_2O_3 (Hakiki et.al, 2000). La formación, composición, y estabilización de la capa pasiva estará influenciada por la composición química del metal, de los precursores, estado superficial del acero (Martinez-Echevarria., 2018), la concentración de iones del electrolito (Poursaee and Hansson, 2007), condiciones de temperatura (Mundhenk et.al., 2019).

Materiales activados alcalinamente (MAA) han presentado propiedades mecánicas comparables con cemento portland (Burciaga and Escalante., 2017; Rivera et.al., 2016; Hung Mo et.al., 2016), sin embargo, es necesario enfocarse en estudios de durabilidad para dar certeza de su aplicación como material estructural. Algunos autores han realizado pruebas de durabilidad en MMA expuestos en agentes agresivos como cloruros, sulfatos, dióxido de carbono (Albitar et.al., 2017) midiendo su capacidad para mantener al acero en un estado de pasividad. Para el acero embebido en mortero a base de escoria de alto horno (EAH) con un contenido de SO_3 entre 1-2% se ha reportado la presencia de mackinawita como reacción de oxidación adicional a la del Fe en la interfase acero-mortero, generando un ambiente reductor en el electrolito (Mundra et.al., 2017). Por otro lado, polímeros inorgánicos a base de ceniza volante (CV) de diferente composición química expuestos a 540 días en cloruros tienen valores de E_{corr} comparables con CP observando que el acero embebido no presenta corrosión evidente, aun cuando los valores de i_{corr} se sitúan en el rango de corrosión alta (Gunasekara et.al., 2019). Por lo tanto, es necesario evidenciar la pasivación del acero embebido en concreto con parámetros particulares para MAA, utilizando técnicas electroquímicas de amplio uso en el campo de la ingeniería. Sin embargo, se usan parámetros de evaluación basados en cemento portland con valores sobrestimados que discrepan de las observaciones visuales del acero embebido a diferentes periodos y condiciones de exposición. El objetivo de este trabajo es identificar la pasivación del acero de refuerzo embebido mediante mediciones de potencial de corrosión (E_{corr}) y técnicas electroquímicas de Resistencia a la polarización (R_p), y densidad de corriente (i_{corr}) a 21 días de curado a 23° C.

2. PROCEDIMIENTO

Se fabricaron especímenes prismáticos de mortero con dimensiones 2x5x8 cm con dos varillas de acero al carbón como electrodos de trabajo (ET), y una de grafito embebidas como contraelectrodo (CE) con espesor de recubrimiento de 0.7 cm, como lo indica la Figura 1. Se realizó una preparación química de la superficie de las varillas siguiendo el protocolo descrito en la norma ASTM G1, con un área de exposición de 9.425 cm². El mezclado y curado se realizaron en condiciones de laboratorio, a 23° C. Una vez realizada la mezcla, se vació en los moldes prismáticos, se recubrieron con una película plástica y franelas húmedas para evitar pérdidas de humedad por evaporación. Las dosificaciones de las mezclas se presentan en la tabla 1.

Figura 1. Configuración de los especímenes prismáticos de mortero. (Cotas en cm)

Tabla 1. Dosificaciones de las mezclas de morteros

Mezcla	Consumo de precursor (kg/m ³)	Metacaolin (%)	Carbonato de calcio (%)
EM1	400	100	0
EM5	400	70	30
EM9	400	40	60

3. MATERIALES

Los precursores empleados fueron metacaolin (MC) y carbonato de calcio (CC). El CC fue pulverizado en un molino de bolas, presentó un tamaño de partícula promedio (d_{50}) de 29.2 μm con un 2.2% menor que 2 μm , determinado a través de difracción laser (Figura 2) y una densidad de 2.70 g/cm³. El MC es producto de la calcinación de caolín comercial por un periodo de 4 h a 750° con un tamaño de partícula promedio (d_{50}) de 6.19 μm con 10% menor que 2 μm (Figura 2), y una densidad de 2.54 g/cm³. La composición química obtenida con fluorescencia de rayos X se muestra en la tabla 2. Para la activación alcalina de los precursores se utilizó una combinación de hidróxido de sodio en hojuelas y silicato de sodio en diferentes concentraciones.

El agregado fino tiene una densidad de 2.61 g/cm³, es producto de trituración de piedra caliza de la región noreste de México. Las varillas de acero al carbón fueron provisto por un distribuidor local.

Tabla 2. Composición química de los precursores utilizados (% en masa)

Precursor	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
MC	23.11	73.49	0.14	2.23	0.51	-
CC	0.31	3.74	94.43	-	0.2	0.82

Figura 2. Distribución de tamaño de partícula por difracción láser de CC y MC.

En la figura 2, para la distribución del CC se aprecian dos intervalos, con tamaños promedio de 3.33 y 72.19 μm que se atribuyen al proceso de molienda del precursor.

3.1 Técnicas electroquímicas

Todas las pruebas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos utilizando una varilla de acero al carbón como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia y agua destilada como electrolito de inmersión. Las mediciones se realizaron con un potenciostato Gamry Interface 1000 en condiciones de laboratorio a una temperatura de 23° C.

Se realizó un monitoreo secuencial en dos etapas: i) potencial de corrosión (E_{corr}) se obtuvo de la técnica de RPL; ii) resistencia a la polarización lineal (RPL) se realizó con un sobrepotencial de ± 20 mV, a una velocidad de barrido de 5 mV/min. Los especímenes se mantuvieron en curado en seco, envueltos con la película plástica durante los 28 días. Únicamente se descubrían y colocaban en inmersión en el transcurso de los monitoreos electroquímicos.

3.2 Mediciones de pH

Se usó un medidor de pH Thermo Scientific para determinar la alcalinidad de la solución de poro del mortero pulverizada de forma manual, agitada magnéticamente en agua destilada por 1 minuto para obtener una disolución y hacer la medición de pH a 7, 14 y 28 días de curado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como medio para determinar la pasivación de las varillas embebidas se utilizaron técnicas electroquímicas de amplio uso ingenieril. Primeramente, el E_{corr} , que representa un parámetro termodinámico, y requiere un análisis adicional que indique la cinética del fenómeno de corrosión. Para eso se utilizó la resistencia a la polarización, mediante RPL, que relaciona la variación del voltaje respecto a una corriente, como se indica en la ecuación (1). Una vez obtenida la RPL se calcula la densidad de corriente utilizando la ecuación de Stern&Geary (2), con valores de la constante B propuestos por (Andrade & Alonso, 1987), de $B=52$ y 26 , para acero en estado pasivo y activo, respectivamente.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (1)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización (A), ΔE es la diferencia de potencial (mV), ΔI es la diferencia de corriente (A), i_{corr} es la densidad de corriente (A/cm²) y B la constante de proporcionalidad para estado pasivo (52) y activo (26).

El pequeño sobre-potencial (± 20 mV, respecto a E_{corr}) que se induce en la prueba de RPL se puede considerar una correlación lineal intensidad-potencial.

4.1 Potencial de corrosión (E_{corr})

Cada punto mostrado en la figura 2 representa el promedio de 4 mediciones para cada día de monitoreo, inmersos en agua destilada durante la medición. En la figura se muestran los rangos para la clasificación de corrosión aplicables a concreto base cemento portland (ASTM C-876) únicamente para motivos de comparación.

Para las 3 mezclas, en el transcurso de 1 a 7 días se observa una variabilidad de los datos que van desde los -700 a -300 mV que puede ser atribuida a las condiciones superficiales de la varilla, donde se está formando la capa pasiva. Lo anterior es influenciado por la formación de productos de reacción insolubles amorfos tipo N-A-S-H, C-A-S-H, encargados de brindar las propiedades mecánicas del mortero.

Figura 3. E_{corr} de mezclas EM1, EM5 y EM9 hasta 21 días de curado en seco.

Después de 7 días, las tres mezclas se mantienen estables entre -200 y -350 mV correspondientes a la frontera de las zonas de 90% de probabilidad y zona de incertidumbre. El comportamiento de las varillas de 1 a 7 días se atribuye al desarrollo de una capa de óxidos protectora en la superficie del acero, con productos reportados similares a magnetita (Fe_3O_4). La variabilidad de la concentración de álcalis en la solución de poro a edades tempranas de curado a 23° C incide directamente en la formación de la capa pasiva.

Los productos de reacción resultantes de la activación alcalina de un precursor bajo en Ca son estables alrededor de los primeros 7 días de curado. La alta demanda de oxígeno de los productos de reacción limita la oxidación de los iones metálicos de la varilla de refuerzo, que se precipitarán superficialmente para formar la capa pasiva. Se ha observado, en pruebas realizadas por los autores y que no se reportan en el presente trabajo, que los productos de reacción del tipo gel N-A-S-H incrementan en un bajo porcentaje (10-12%) su resistencia a la compresión de 7 a 28 días.

4.2 Densidad de corriente (i_{corr})

La i_{corr} se obtuvo con la ecuación 2, utilizando un valor de $B=26$ correspondiente a especímenes en estado activo y el valor de R_p obtenido de RPL. Cada punto mostrado en la Figura 4 representa el promedio de 4 mediciones para cada día de monitoreo. Los rangos de evaluación basados en cemento portland se indican en la Figura 4, como referencia. De manera general, la tendencia es decreciente desde valores de 3.5 a 2.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de 7 a 14 días, respectivamente.

Figura 4. Valores de i_{corr} de mezclas EM1, EM5 y EM9 hasta 21 días de curado en seco.

4.3 Resistencia a la polarización (R_p)

La resistencia a la polarización se obtuvo mediante el análisis de RPL, y se determinaron de la pendiente de la relación voltaje-corriente (Ecuación 1) al variar el potencial en un rango de ± 20 mV. Los monitoreos se realizaron de 7 a 21 días de curado. Cada punto mostrado en la Figura representa el promedio de 4 mediciones para cada día de monitoreo. De manera general, la tendencia fue ascendente desde valores de 10-14 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 7 días, hasta 21-24 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 14 días. De 14 a 21 días los valores son similares, siendo la mezcla EM5 fue la que registró los valores más altos para todas las edades.

Figura 5. Valores de Rp de mezclas EM1, EM5 y EM9 hasta 21 días de curado en seco.

El incremento de resistencia a la polarización se atribuye a la formación de una capa pasiva superficial que vuelve al acero más resistivo, requiriendo una mayor cantidad de corriente para lograr el sobre-potencial deseado (± 20 mV). La tendencia ascendente de los valores de Rp es característico de un acero en estado de pasivación (Volpi et.al., 2015). De igual forma coincide con la tendencia del E_{corr} , al ser pruebas con un comportamiento inversamente proporcional.

4.4 Medición de pH

La medición de pH nos indica la concentración de iones OH^- presentes en la solución de poros del mortero, que disminuye de 7 a 28 días debido a la reacción de los activadores alcalinos con los precursores. De acuerdo al diagrama de Pourbaix, a un pH de 11-11.5 el acero se sitúa en una zona de pasividad, en un estado de oxidación Fe^{2+} que se relaciona con la formación de productos tipo magnetita (Fe_2O_3).

Figura 6. Valores de pH de mezclas EM1, EM5 y EM9 a 7,14 y 28 días de curado en seco.

En la figura 6 se observa que el valor de pH es decreciente, sin embargo, mantiene la alcalinidad suficiente para mantener al acero en un estado de pasivación. La sustitución parcial (30 y 60%) de metacaolín por carbonato de calcio no parece influir en el valor de pH hasta los 28 días de curado.

5. CONCLUSIONES

El presente trabajo evidenció la pasivación del acero embebido en mortero a base de metacaolín-carbonato de calcio activado alcalinamente, a través de técnicas electroquímicas. De acuerdo con los resultados obtenidos, las conclusiones se enuncian a continuación:

- a) La pasivación del acero embebido en mortero a base de metacaolín-carbonato de calcio activado alcalinamente se alcanza a los 7 días de curado a 23°C con valores de E_{corr} entre -250 a -350 mV (SCE).
- b) La tendencia de los valores de E_{corr} e i_{corr} sugieren que se alcanza la pasivación del acero embebido en rangos distintos a los establecidos para cemento portland.
- c) La sustitución de metacaolín por carbonato de calcio en porcentajes de 30 y 60% es viable, manteniendo la alcalinidad para pasivar al acero embebido.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el proyecto de Ciencia Básica 285976, la beca doctoral 473068 del estudiante Francisco René Vázquez Leal, y la beca 29072 de la estudiante Sofía Garza Martínez. A la Universidad Autónoma de Nuevo León y al Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados, Unidad Saltillo.

7. REFERENCIAS

- Albitar M., Mohamed Ali M.S., Visintin P., Drechsler M. (2017). *Durability evaluation of geopolymers and conventional concretes*. Construction and Building Materials. (136): 374-385.
- Andrade Carmen., Alonso C. (1996). *Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site*. Construction and building materials (10): 315-328.
- Burciaga-Díaz Osvaldo, Escalante-García José Ivan. (2017). *Comparative performance of alkali activated slag/metakaolin cement pastes exposed to high temperatures*. Cement and concrete composites. (84): 157-166.
- Gunasekara Chamila, Law David, Bhuiyan Shamir, Setunge Sujeeva, Ward Liam. (2019). *Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymers concretes*. Construction and Building Materials. (200): 502-513.
- Hakiki, N.E., Montemor, M.F., Ferreira, M.G.S., Da Cunha Belo, M. (2000) *Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel*. Corrosion Science. (42): 687-702. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00082-7)
- Burak Gunay, H. Pouria Ghods, O. Burkan Isgor, Graham J.C. Carpenter, Xiaohua Wu. (2013). *Characterization of atomic structure of oxide on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS*. Applied Surface Science. (274): 195-202.
- Hung Mo, Kim, Johnson, Alengaram U., Zamin Jumaat, Mohd. (2016). *Structural performance of reinforced concrete members: A review*. Construction and Building Materials. (120): 251-264.
- Jin-yang, Jiang, Danquian, Wang, Hong-ya, n Chu, Han, Ma, Yao, Liu, Yun, Gao, Jinjie Shi, Wei Sun. (2017). *The Passive Film Growth Mechanism of New Corrosion-Resistant Steel Rebar in Simulated Concrete Pore Solution: Nanometer Structure and Electrochemical Study*. Materials. 10 (412): 1-14.
- Martinez-Echevarria, M.J., Lopez-Alonso, M., Cantero Romero, D., Rodriguez Montero, J. (2018). *Influence of the previous state of corrosion of rebars in predicting the service life of reinforced concrete*

- structures. Construction and Building Materials. (188): 915-923.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.173>
- Ming, Liu, Xuequn, Cheng, Gucheng, Zhao, Xiaogang, Li, Yue, Pan. (2016). *Corrosion resistances of passive films on low-Cr steel and carbon steel in simulated concrete pore solution*. Surface and Interface Analysis. (48): 981-989.
- Mundhenk Niklas, Knauss Kevin G., Bandaru Siva R.S., Wonnerberger Robert, Devine Thomas M. (2019). *Corrosion of carbon steel and the passivating properties of corrosion films formed under high-PT geothermal conditions*. Science of the total environment. (677): 307-314.
- Mundra, S., Bernal, S. A., Criado, M., Hlaváček, P., Ebell, G., Reinemann, S., Gluth, G. J. and Provis, J. (2017) “*Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials*”, RILEM Technical Letters, 20, pp. 33-39. doi: <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.39>
- Poursaei A., Hansson C.M. (2007). *Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution*. Cement and Concrete Research. (37): 1127-1133.
- Rivera O.G., Long W.R., Weiss Jr. C.A., Moser R.D., Williams B.A., Torres-Cancel K., Gore E.R., Allison P.G. (2016), *Effect of elevated temperature on alkali-activated geopolymeric binders compared to portland cement-based binders*. Cement and Concrete Research. (90): 43-51.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.013>
- Volpi Enrico, Olietti Andrea, Stefanoni Matteo, P. Trasatti Stefano. (2015). *Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment*. Journal of Electroanalytical Chemistry. (736): 38-46.