

Identificación de productos de corrosión en aceros embebidos en concretos alternativos inmersos en NaCl 3.5%

Identification products of corrosion of steel embedded alkali-activated slag concrete in a chloride solution

William Aperador Chaparro^{1*}, Jorge Bautista Bautista Ruiz^{2*} y William Gómez Rivera^{3*}

¹ Físico, Magíster en Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Doctorado en Ingeniería de los Materiales. Profesor Asistente, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia. * william.aperador@unimilitar.edu.co

² Licenciatura en Física, Magíster en Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Profesor Asistente, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia. * jbautistaruz@yahoo.es

³ Ingeniero Mecánico, Magíster en Ingeniería Mecánica
Profesor Asistente, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia. * william.gomezr@unimilitar.edu.co

Fecha de recepción del artículo:

: Fecha de aceptación del artículo:

Resumen

En el presente trabajo se identificaron y cuantificaron los óxidos de hierro de las barras de acero embebidas en concreto de escoria activada alcalinamente (AAS). Las muestras fueron sometidas a inmersión en cloro (3.5% NaCl) durante 12 meses y los productos de corrosión generados en la interfase acero/concreto, se caracterizaron usando espectrometría Mössbauer y difracción de rayos X, se identificaron las diversas especies de óxidos e hidróxidos de hierro. La morfología de los productos de corrosión se estudió mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), del estudio se concluye que en las superficies de los aceros embebidos en concretos AAS e inmersos en soluciones con cloro y sin cloro se encuentran los mismos tipos de óxidos e hidróxidos de hierro al igual que los productos de corrosión (magnetita (Fe_3O_4), wüstite (Fe^{2+}O) y goethita ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$)).

Palabras clave

Corrosión, escoria activada alcalinamente, Espectrometría Mössbauer, Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X.

Abstract

In the present work to identify and quantify iron oxides steel bars embedded in concrete activated slag (AAS). The samples were subjected to immersion in chlorine (3.5% NaCl) for 12 months and the corrosion products generated at the interface steel / concrete, were characterized by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry, we identified the different kinds of oxides and hydroxides iron. The morphology of the corrosion products was studied by electron microscopy (SEM), the study shows that the surfaces of the steel embedded in concrete AAS and immersed in solutions with chlorine and chlorine are the same types of iron oxides and hydroxides as corrosion products, Fe_3O_4 , Fe^{2+}O y $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$.

Key Words

Corrosion, alkali activated slag, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction.

Introducción

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 siderúrgica 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 [1-5]. Entre estos materiales, conocidos como suplementarios o adiciones, la escoria granulada de alto horno (GBFS) se ha empleado con éxito como sustituto parcial y total del cemento Pórtland Ordinario 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 [6-9]. 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 [10-12].

El acero de refuerzo embebido en el concreto producido con cementos Pórtland y AAS, están naturalmente protegidos 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 pérdida de propiedades mecánicas y disminución de la vida útil [13-14].

El objetivo de este estudio es la identificación y cuantificación los óxidos de hierro de las barras de acero embebidas en una matriz cementicia de escoria activada alcalinamente. La inmersión de las muestras se efectuó en dos medios diferentes: electrolito con contenido de cloro y sin contenido de cloro. Las probetas fueron evaluadas mediante las técnicas de espectrometría Mössbauer, Difractometría de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

1. Desarrollo experimental

Para el estudio de la corrosión en estos materiales se utilizó una escoria activada alcalinamente. La escoria siderúrgica de alto horno colombiana posee una composición química del 33,7% SiO_2 , 12,8% Al_2O_3 , 45,4% CaO , 0,5% TiO_2 y 1,00% MgO ; el coeficiente de basicidad ($\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) y el de calidad ($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$) 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. Los agregados utilizados corresponden a una grava con tamaño máximo de 19 mm, gravedad específica de 2,94, y absorción de 1,3%, y una arena de río con superficie específica de 2470 kg/m^3 y absorción de 2,9%. A partir de estos materiales se elaboraron concretos con la característica de 400 kg de cementante por m^3 de concreto y relación agua/cementante de 0,4.

Con el propósito de evaluar bajo diversas condiciones el fenómeno de la corrosión del acero embebido en el concreto, se incluyó el factor condiciones de estudio, este corresponde al ambiente en el cual estuvieron inmersas las probetas durante la totalidad de los análisis. Los especímenes de escoria activada, que no sufrieron tratamiento previo, fueron catalogados como estándar para cada sistema y por lo tanto durante la totalidad del estudio estuvieron inmersas en agua destilada a fin de analizar ambos materiales en condiciones no agresivas. Los otros especímenes se encontraron inmersos en agua con contenidos de cloruro de sodio (3,5% peso). Se realizaron mediciones hasta los 12 meses, durante los cuales se extrajeron los aceros y se determinó:

- La identificación de los productos de corrosión generados sobre la superficie del acero, mediante difracción de rayos X.
- La identificación de los productos de corrosión empleando la Técnica de Mössbauer (ensayo de transmisión).

- La evaluación superficial de los aceros empleando microscopia electrónica de barrido.

Se identificaron los productos de corrosión generados en la superficie de los aceros mediante difracción de rayos X (DRX). El arreglo experimental en difracción de rayos X corresponde a Goniómetro PW3050/60 (θ/θ), manejado bajo un sistema XPERT-PRO usando una radiación monocromática de $\text{Cu K}\alpha$ 1,54 Å, operado a 40 kV y 40 mA bajo condiciones de temperatura de 25°C. El barrido sobre la superficie fue realizado desde $2\theta = 20,01^\circ$ hasta $2\theta = 99,99^\circ$ con un paso $2\theta = 0,02^\circ$ a un tiempo de barrido de 1 segundo. Las fases cristalinas de la superficie del acero se realizó con un difractómetro de rayos X, XPERT-PRO, utilizando la base de datos de difracción del equipo, además se empleó el programa MAUD el cual es un programa de análisis que se basa en el método Rietveld, este método consiste en ajustar un diagrama teórico para que coincida en su totalidad con el observado. Dichos diagramas teóricos se obtienen con base en las estructuras cristalinas y en una serie de parámetros cristalinos. Estas fases encontradas se contrastaron con las reportadas por otros investigadores [14].

La morfología de los productos de corrosión fue evaluada mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (Philips XL 30 FEG) equipado con un elemento sensitivo de luz (EDX system) y con una resolución de 1-nm en 30 kV.

Los espectros de Mössbauer se midieron mediante un arreglo típico de espectrometría Mössbauer de ^{57}Fe . Como fuente Mössbauer se utilizó una pastilla de ^{57}Co en una matriz de rodio, la cual decae radiactivamente a ^{57}Fe . Debido a que en el proceso radiactivo de la fuente de ^{57}Co se emiten distintos tipos de radiación, se tiene la posibilidad de dos modalidades de trabajo en la espectrometría Mössbauer, de transmisión o de reflexión y en cada una de ellas se obtiene información diferente, en esta investigación se utilizó Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (EMT) [16].

2. Resultados y análisis

2.1. Análisis DRX

En la Figura 1 parte superior se observa el espectro DRX correspondiente al concreto AAS expuesto al ion cloruro (AASA con cloro), aquí se pueden encontrar las siguientes fases presentes: C: calcita, G: goethita, AN: Andradita, H: halita, MG: magnetita, W: wüstite, L: lepidocrocite, HM: hematite y Q: cuarzo. La fase Q presenta una alta intensidad, se atribuye a la matriz de concreto (material cementicio y agregados). Los óxidos encontrados sobre la superficie del acero son MG y W, se observa que son las fases que se presentan con mayor intensidad respecto a los demás excluyendo al cuarzo; los hidróxidos hallados pertenecen a G, L, y HM. Tanto los óxidos como los hidróxidos registrados en estos espectros son los que se presentan en la mayoría de los procesos de corrosión que muestra el acero embebido en concretos AAS. Sin embargo, una fase adicional hallada en este estudio es la halita, que se manifiesta por el contenido de cloro que está sobre la superficie debido a que el ion cloruro en estos especímenes ya ha alcanzado la interfase (concreto-acero). El espectro correspondiente al AASA en ausencia de ion cloruro (AASA sin cloro), el cual se observa en la Figura 1, presenta en general las mismas fases con menor intensidad, la fase halita no está presente en este espectro.

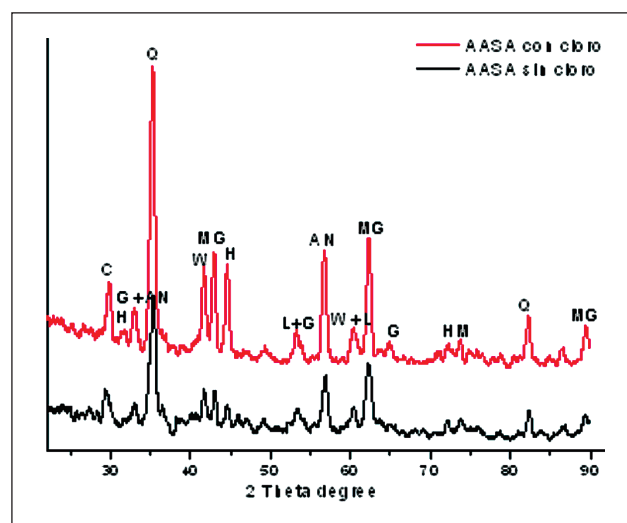


Figura 1. DRX correspondiente al AASA con y sin exposición a ion cloruro.

2.2 Análisis Mössbauer

La Figura 2 presenta los espectros de Mössbauer a temperatura ambiente de las diferentes probetas evaluadas. En la muestra AAS la cual fue sometida a cloro y para obtener el mejor ajuste del espectro Mössbauer se utilizaron tres sextetos y dos dobletes. Dos de los sextetos, ajustados con campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) 48,3 y 46,8 T, desdoblamientos cuadrupolares (Δ) cero para ambas, y desvíos isoméricos (δ) de 0,17 y 0,57 mm/s, respectivamente, se atribuyen a una fase espinela de magnetita ($Fe_{3-x}O_4$) o posible combinación de $Fe_{3-x}O_4$ / maghemita (γ - Fe_2O_3). El otro sexteto se ajustó con parámetros, $B_{hf} = 32,9$ T, $\Delta = -0,015$ mm/s y $\delta = 0,00$ mm/s, se atribuye a una fase de Fe. Para uno de los dobletes se encontró $\Delta = 1,67$ mm/s y $\delta = 0,02$ mm/s, correspondiente a la presencia de $Fe^{2+}O$; en cuanto al otro doblete se halló $\Delta = 0,78$ mm/s y $\delta = 0,84$ mm/s, correspondiente a la presencia de $Fe^{3+}O(OH)$. Para el AAS sin cloro se tiene los mismos sextetos y dobletes, los campos hiperfinos ajustaron con los mismos parámetros que el AAS con cloro, el sexteto se ajustó con parámetros, $B_{hf} = 32,9$ T, $\Delta = -0,013$ mm/s y $\delta = 0,00$ mm/s, se atribuye a una fase de Fe. Para uno de los dobletes se encontró $\Delta = 1,54$ mm/s y $\delta = 0,02$ mm/s, correspondiente a la presencia de $Fe^{2+}O$; en cuanto al otro doblete se encontró $\Delta =$

0,78 mm/s y $\delta = 0,52$ mm/s, correspondiente a la presencia de $Fe^{3+}O(OH)$.

En la Tabla 1 se registran los porcentajes de los productos de corrosión del concreto AASA expuesto a soluciones con y sin cloro. Los productos hallados en las dos situaciones son similares pero con la diferencia en que en cada uno de los productos de corrosión ha aumentado el porcentaje debido al ingreso del ion cloruro en el material compuesto disminuyendo el porcentaje de Fe en la muestra analizada.

Tabla 1. Relación de áreas del espectro Mössbauer de los productos hallados para las muestras AASA, sometida a exposición de solución con y sin ion cloruro.

| Fase (%) | AASA cloro | AASA sin cloro |
|-----------|------------|----------------|
| Magnetita | 4,96 | 4,4 |
| Wüstite | 5,85 | 5,10 |
| Goethita | 9,41 | 9,28 |
| Hierro | 79,44 | 81,23 |

La información arrojada por estas técnicas DRX y Mössbauer son análogas debido a que sobre la superficie del acero de refuerzo embebido en el concreto AAS se encontró la presencia de los óxidos

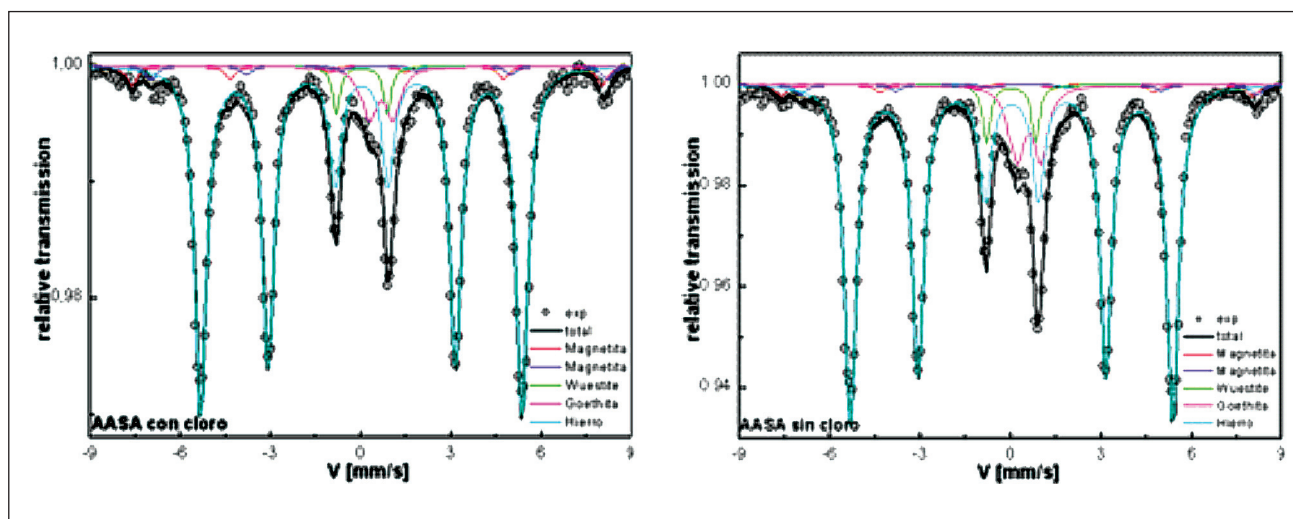


Figura 2. Espectro Mössbauer correspondiente al AASA con y sin exposición a ion cloruro.

e hidróxidos de hierro en las muestras analizadas (tanto para las muestras sometidas a carbonatación acelerada como a las evaluadas al ambiente natural); además se estableció la formación de la magnetita (Fe_3O_4), wüstite (Fe^{2+}O) y goethita ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) como principales productos de corrosión, otros productos como lepidocrocite y Hematita son hallados con menor intensidad, esto posiblemente se debe al bajo porcentaje de estos hidróxidos presentes en las muestras analizadas, también debido a la mezcla con el hierro debido a que poseen parámetros similares [17-19].

2.3 Análisis SEM

En la Figura 3 se observan las micrografías de SEM de los productos de corrosión depositados en la superficie del acero embebido en el concreto AAS sometido a una solución con iones cloruros. En la Figura 3b, se visualiza que los productos de corrosión (magnetita y wüstite) están superpuestos observándose una zona en un estado denominado homogéneo debido a la ausencia de grietas (zona a, de la Figura 3a). En la zona b de la Figura 3 a, se encuentra una grieta generada por el movimiento de los productos de corrosión. La Figura 3b es la magnificación de la figura 3a, aquí se observa la generación de una de las grietas debido al

movimiento de los productos de corrosión estos divergen de todos los lados por lo tanto se ve un espacio en la unión de todas ellas. Las zonas oscuras corresponden a la magnetita, también se deduce que estas zonas oscuras son las que generan una zona de mayor concentración de grietas por la dilatación de la magnetita, en esta micrografía se puede aseverar que la primera capa que se forma sobre el acero corresponde a la magnetita y que la siguiente capa se debe a otros productos de corrosión formados a medida que avanza el proceso.

Los productos de corrosión que están presentes en la superficie del acero embebido en un concreto AAS expuestos en una solución sin cloro se observan en las micrografías de la Figura 4. Se encontraron los mismos productos de corrosión que en el material compuesto (concreto - acero) expuesto a ion cloruro (magnetita, wüstite y goethita). La Figura 4a es una micrografía a 500X y allí se observan unas zonas oscuras debidas a los productos de corrosión que tienen adherencia con el acero, las zonas claras corresponden a los productos de corrosión que se están reacomodando. La Figura 4b es la ampliación de las grietas que se presenta en la superficie las cuales son similares a las halladas en el AASA con cloro; la diferencia entre estas grietas radica en que se presentan en menor número. En la Figura 4c

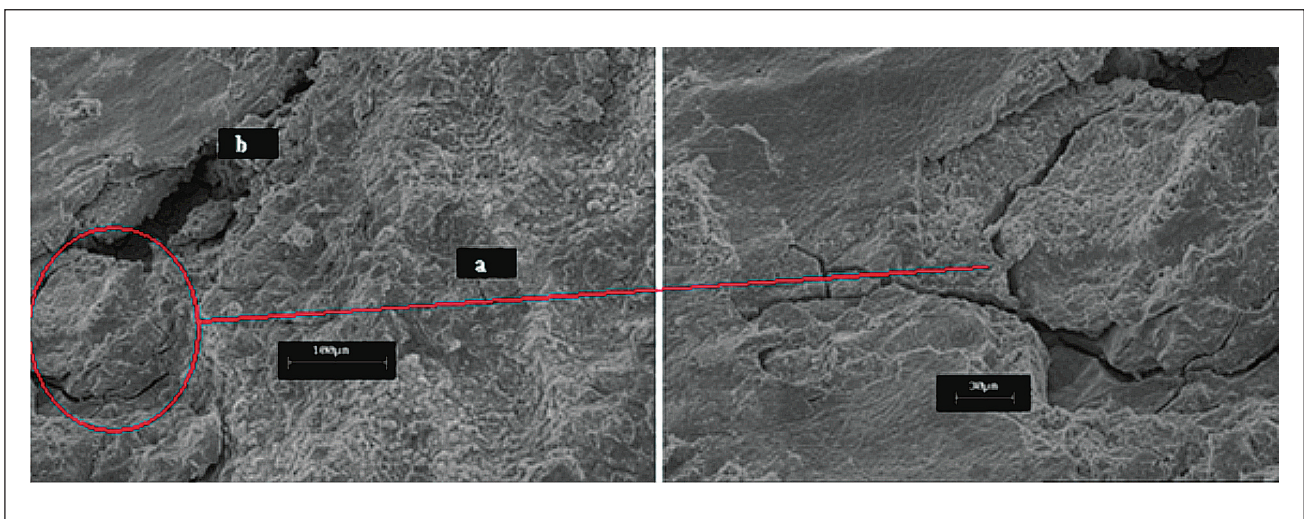


Figura 3. Observación microscópica del acero en contacto con el concreto AASA sometido a solución con contenido de cloro

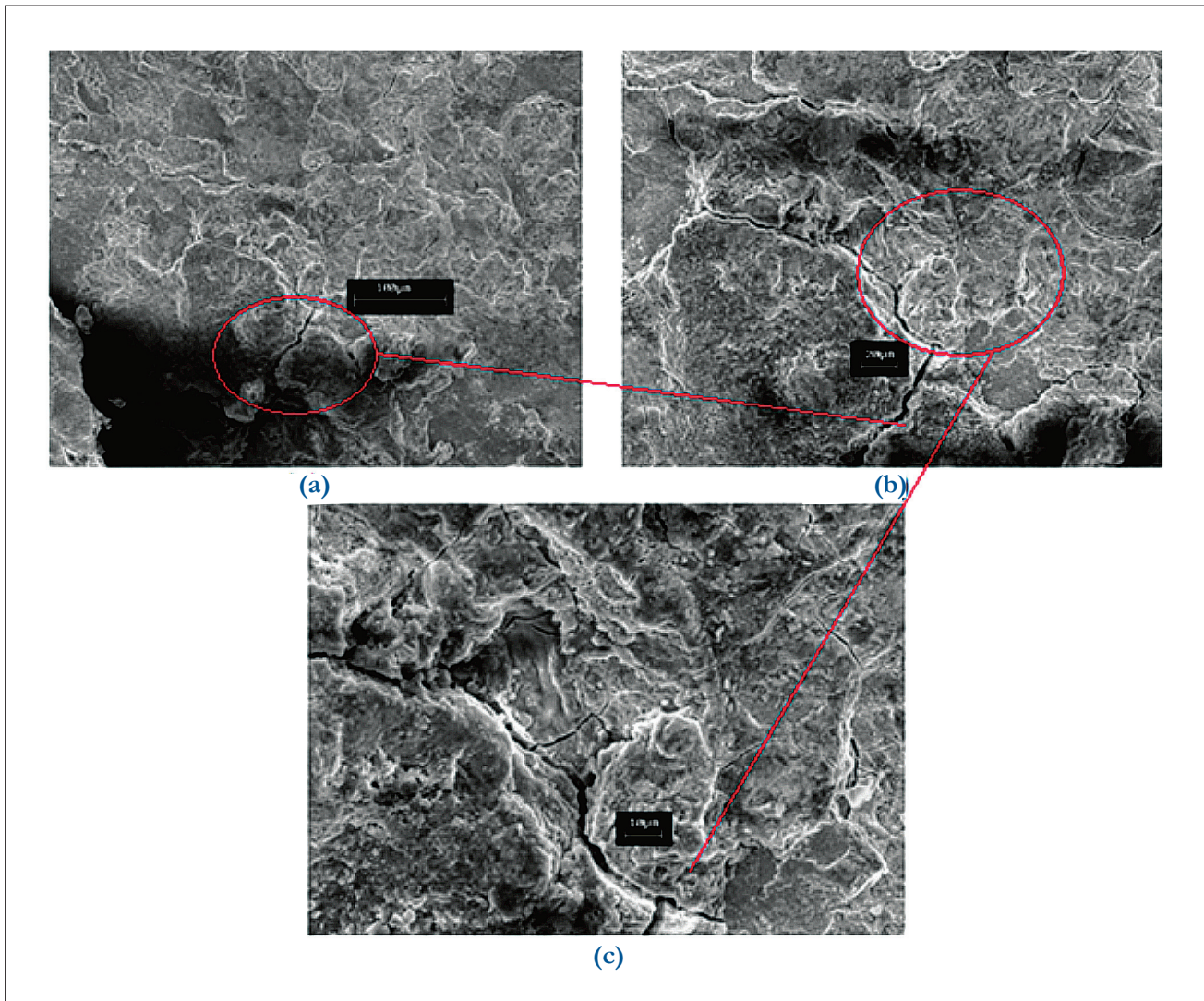


Figura 4. Observación microscópica del acero en contacto con el concreto AASA sometido a 12 meses en solución sin cloro

parte inferior, se ve un desplazamiento debido al desprendimiento de algunas partes de los productos de corrosión [20-22].

Conclusiones

Del estudio se concluye:

En las superficies de los aceros embebidos en concretos AAS e inmersos en soluciones con cloro y sin cloro se encuentran los mismos tipos de óxidos e hidróxidos de hierro al igual que los

productos de corrosión (magnetita (Fe_3O_4), wüstite (Fe^{2+}O) y goethita ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$).

En las superficies del acero embebidas en el concreto AAS e inmersas en una solución con cloro se determinó un aumento considerable en los productos de corrosión comparado con estos mismos materiales pero sometidos a solución sin cloro.

En las micrografías obtenidas por SEM, se puede observar el movimiento de los productos

de corrosión, los cuales generan grietas y el desprendimiento de estos productos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del CENM y Colciencias, por el respaldo para la ejecución del presente estudio, enmarcado en el proyecto Geoconcrete Convocatoria 332/2006.

Referencias

1. Aperador, W.; Mejía de Gutiérrez, R. y Vera, E. (2008). Comportamiento electroquímico del acero 1018 en un concreto de activación alcalina parcialmente carbonatado. Work presented at the INTERCORR, Recife/PE, May 2008.

2. Aperador, W.; Mejía de Gutiérrez, R. and Bastidas, D.M. (2009). “Corrosion resistance of carbonated alkali-activated slag concrete”, in: *Corrosion Science*, Vol. 51 (3), pp. 2027-2033.

3. Aperador, W.; Torres-Gómez, R. de J.; Mejía de Gutiérrez, R.; Vera, E. y Ortiz, C. (2008). “Análisis electroquímico y micro-estructural de un material compuesto basado en escoria activada alcalinamente (AASC) y acero de refuerzo sometido a carbonatación”, en: *Work presented in the NOCMAT 2008*. Cali, November 2008.

4. Fernández-Jiménez, A. and Puertas, F. (2003). “Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements”, in: *Advance Cements Research*, Vol. 15, pp. 129-136.

5. Song, H.W. and Saraswanthy, V. (2006). “Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag. An overview”, in: *Journal Hazard Mater*, Vol. 138, pp. 226-233.

6. Mejía de Gutiérrez, R.; Maldonado, J.; Delvasto, S.; Puertas, F. and Fernández-Jiménez, A. (2003). “Durability of mortars made with alkali activated slag”, in: *11th Int. Congress on the Chemistry of*

Cement, ICCI, Durban - South Africa, Vol. 1, pp. 1005-1012.

7. Rodríguez, E.; Bernal, S.; Mejía de Gutiérrez, R. and Puertas, F. (2008). “Alternative concrete base on alkali-activated slag”, in: *Mater Construcc*. Vol. 58, pp. 53-67.

8. Puertas, F. (1995). “Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro”, en: *Mater Construcc*, Vol. 45, pp. 53-64.

9. ASTM C 989-99 Standard (1999). *Standard specification for ground granulated blast-furnace slag for use in concrete and mortars*. West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials.

10. Bakhareva, T.; Sanjayana, J.G. and Cheng, B. (2001). “Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation”, in: *Cement Concrete Res*, Vol. 31, pp. 1277-1283.

11. Byfors, K.; Klingstedt, G.; Lehtonen, V.; Pyy, H. and Romben, L. (1989). “Durability of concrete made with alkali-activated slag”, in: *Proceedings 3rd CANMET/ACI International Conference, Trondheim, Norway, ACI, Detroit*. Vol. 2, pp. 1429-1466.

12. Pu, X.C.; Gan, C.C.; Wang, S.D. and Yang, C.H. (1988). “Summary reports of research on alkali-activated slag cement and concrete, Chongqing Institute of Architecture and Engineering”, in: *Chongqing*, Vol. 1, pp. 1-6.

13. Bastidas, D.M.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. and González, J.A. (2008). “A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars”, in: *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 1058-1065.

14. Moreno, M.; Morris, W.; Álvarez, M.G. and Duff, G.S. (2004). “Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. Effect of carbonation and chloride content”, in: *Corrosion Science*, Vol. 46, pp. 2681-2699.

15. Koleva, D.A.; Hu, J.; Fraaij, A.L.A.; Stroeven, P.; Boshkov, N. and De Wit J.H.W (2006). "Quantitative characterisation of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack", in: *Corrosion Science* 48, pp. 4001-4019.
16. Rodríguez R.R., Pérez-Alcázar G.A. Sánchez H. Greneche J.M. (2008). "Milling time effects on the magnetic and structural properties of the Fe₇₀Si₃₀ system", in: *Microelectron Journal*, Vol. 39, pp. 1311-1313.
17. Rodríguez, V.F (1993). *Desvío isomérico y sus aplicaciones*. GMTE, Cali.
18. Pérez, F; Barrero, C.; Arnache, O.; Sánchez, L.C.; Peñaranda, S.; García, K.E. y Pérez, M. (2007). "Caracterización de herrumbres en procesos de corrosión de aceros en inmersión total", en: *Revista Colombiana de Física*, Vol. 39, pp. 83-86.
19. Hace, C.; Corvo, F. y Pérez Reyes, A. (1981). "Estudio de los productos de corrosión formados sobre aceros al carbono, en clima tropical húmedo (Parte I)", en: *Revista Cubana de Química*, Vol. 12, pp. 34-44.
20. Glass, G.K.; Yang, R.; Dickhaus, T. and Buenfeld, N.R. (2001). "Backscattered electron imaging of the steel-concrete interface". in: *Corrosion Science*, Vol. 43, pp. 605-610.
21. Yonezawa, T.; Ashworth, V. and Procter, R.P.M. (1988). "Pore solution composition and chloride effects on the corrosion of steel in concrete", in: *Corrosion*, Vol. 44, pp. 489-499.
22. Monteiro, P.J.M.; Gjorv, O.E. and Mehta, P.K. (1985). "Microstructure of the steel-cement paste interface in the presence of chloride", in: *Cement Concrete Res*, Vol. 15, pp. 781-784.