CORROSIÓN DE ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO CON ADICIONES DE NANOPARTICULAS DE CARBONO

M.J. Pelligrini C[1,3]., M.J. Rincón Camacho[1,2], M. Aguilar[1]., J.H. Castorena G[3].,C. Gaona-Tiburcio[1], A. Martínez-Villafañe[1], C. Olague C.[2]., C. Barrios D[3]., F. Almeraya-Calderón[1].

[1] Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
Departamento de Integridad y Diseño de Materiales compuestos/Grupo Corrosión
Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih., México.
[2]Universidad autónoma de Chihuahua. Facultad de Ingeniería. Chihuahua. México
[3]Universidad Autónoma de Sinaloa- Facultad de Ingeniería. Los Mochis. Sinaloa. México
*E-mail autor: facundo.almeraya@cimav.edu.mx

ABSTRACT

These days it has been shown that the nanoparticles (NP) have exceptional physical and chemical properties, to an extent that there are several studies referred to construction industry. These studies are aimed at achieving a better understanding of nanoscale properties of concrete. Main researches of nanometric concrete (NC) have added NP as: Nano-Silica, nanoalumina, iron and titanium oxides nanoparticles, magnetite ash, carbon nanotubes (CNT) and fly ash. However, these researches have been aimed at improving the mechanical properties of concrete, so there are few records of studies of the electrochemical behavior of CN. Five groups of cubic specimens were made (size 50x50x50 mm), the water:cement ratio was 0.45, with fine aggregate and NC; the CNT additions used were 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 %. All cubic specimens were immersed in a 5% NaCl Solution and monitored for 9 months to determine the effect of nanoparticles on the corrosion rate of reinforcement. The techniques used were: corrosion potential, lineal polarization resistance and electrochemical noise. The specimens had an experimental arrangement with three electrodes (two embedded bars acting as working and auxiliary electrodes and a third reference electrode of copper/copper sulphate). The results of the measurements of corrosion potential on the reinforcement after been exposed to sodium chloride for the five experimental arrangements, show values of around -350 to -480 mV, which indicate that under the criteria of ASTM C876, it has 90% of corrosion probability, in terms of values of icorr, these are around 10 -3 mA/cm2. In the five experimental arrangements the results are very similar, including the system without CNT.

Palabras claves: carbón nanotubes, nanometric concrete, electrochemical techniques, corrosion.

RESUMEN

En la actualidad se ha comprobado que las nanopartículas (NP) presentan propiedades físicas y químicas excepcionales, a grado tal que existen diversos estudios dirigidos al ramo de la construcción. Dichos estudios tienen como finalidad lograr un mejor entendimiento de las propiedades del concreto a escala nanométrica. Las principales investigaciones en concretos nanométricos (CN) han incorporado NP tales como: nanosílice, nanoalúmina, óxidos de hierro y de titanio nanométricos, cenizas de magnetita, nanotubos de carbono (NC) y cenizas volantes. Sin embargo las principales investigaciones se han encaminado a mejorar las propiedades mecánicas del concreto, por lo que son pocos los antecedentes de estudios del comportamiento electroquímico en CN. Se fabricaron cinco lotes de especímenes cúbicos de 5 cm por lado y con relación agua/cemento de 0.45, con 150% de agregado fino y NC; Los porcentajes de nanotubos fueron de 0.10, 0.20, 0.30 y 0.40 % de NC. Para conocer el efecto de las nanoparticulas en la velocidad de corrosión del refuerzo, los especimenes cúbicos de cada mezcla fueron expuestos a solución acuosa al 5% NaCl y se monitoreó durante 9 meses. Las técnicas utilizadas fueron: potencial de corrosión, resistencia a la polarización lineal y ruido electroquímico. Los especímenes tuvieron un arreglo experimental de tres electrodos. (dos varillas embebidas actuando como electrodo de trabajo y auxiliar) y electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre. Los resultados de la medición de potenciales de corrosión en el acero de refuerzo después de estar expuesto en Cloruro de Sodio para los cinco arreglos experimentales, muestras valores de alrededor de los -350 mV hasta -480 mV lo cual indican que bajo los criterios de ASTM C876, se tiene un 90 % de probabilidades de corrosión, en cuanto a los valores de la icorr se tienen valores del orden de 10 -3 mA/cm2. En los cinco arreglos experimentales los resultados son muy similares, incluyendo el sistema sin nanotubos de carbono.

Palabras claves: nanotubos de carbono, concretos nanométricos, técnicas electroquímicas, corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las pérdidas económicas producidas debido a fallas o deterioro en estructuras de concreto reforzado en Estados Unidos de América fue de

alrededor de 300,000.00 millones de dólares. Se estima de tomarse medidas referentes a la prevención de la corrosión, se pueden evitar más del 30% de estas. [1]

El mantenimiento de una estructura de concreto se basa principalmente en la disminución de la corrosión del refuerzo embebido. Estructuras de ingeniería, como es el caso de puentes y carreteras, se ven afectadas debido a los daños producidos por la corrosión del refuerzo. La perdida de adherencia concreto-refuerzo, agrietamiento de concreto y disminución de propiedades mecánicas son algunos de daños que se presentan, comprometiendo la integridad y funcionalidad de la estructura. [2]

A partir de 1960 diversos investigadores desarrollaron polímeros para ser colocados como recubrimiento en la superficie del refuerzo metálico, con el propósito de impedir el contacto de los iones agresivos transportados por el concreto con la superficie del refuerzo. Posteriormente, en 1981, La Administración Federal de Carreteras de Estados Unidos y algunas Direcciones Estatales de Transporte adoptaron el uso de polímeros epóxicos para colocar en forma de recubrimiento a los refuerzo, lo cual fue ampliamente aceptado hasta hace algunos años, ya que se presentaron casos severos de corrosión en estructuras que contaban con este sistema. Esto llevo a que el uso de los polímeros fuera ampliamente cuestionado.

Existen otras opciones para disminuir la velocidad de corrosión, como lo es el caso de los inhibidores, estos son adicionados durante el mezclado del concreto. A nivel de laboratorio, los inhibidores han dado buenos resultados y en los que se refiere a estructuras reales, su uso se ha extendido pobremente. [3]

Por otro lado, en busca de opciones para reducir la velocidad de corrosión del acero de refuerzo, se ha estudiado el uso de partículas manométricas. Entre otras, las aplicaciones que tienen las nanopartículas están el uso en la industria biomédica, telecomunicaciones, armamento y sistemas de defensa, producción agrícola, remediación de la contaminación atmosférica, procesamiento de alimentos entre otros. Además de ser utilizados actualmente para mejorar las propiedades físicas y mecánicas.

En los últimos años, según investigaciones realizadas pos diversos autores se ha encontrado que las algunas nanopartículas tienen características excepcionales tanto químicas como físicas, siendo también aplicadas en materiales del ramo de la construcción. Las nanopartículas adicionadas tienen como propósito principal mejorar las propiedades del concreto o pasta de cemento a nivel nanométrico. Algunas de estas son: nanosilice, nanoalumina, oxido de hierro y titanio nanométricos, ceniza de magnetita, nanotubos de carbono y cenizas volante. Ya que las investigaciones han sido encaminadas esencialmente a mejorar las propiedades mecánicas del concreto, existen pocos estudios en los cuales se aborde el comportamiento electroquímico de concretos con adiciones de partículas nanométricas. [4-5]

Teniendo como sustento lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo principal determinar la velocidad de corrosión producida en el acero de refuerzo embebido en concreto con adiciones de nanotubos de carbono, mediante técnicas electroquímicas (Resistencia a la polarización y medición de potencial de corrosión a circuito abierto).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Elaboración de Muestras

Se fabricaron 5 lotes de especímenes cúbicos de 5.00 cm por lado, con relación agua/cemento de 0.45, relación arena/cemento 1.50 y diversos porcentajes de nanotubos de carbono respecto al peso del cemento; los porcentajes de nanotubos en los especímenes se representan en la tabla 1. En figura 1, se observa la preparación de los especímenes, los cuales fueron fabricados por triplicado.

Tanto el blanco como las probletas con porcentajes diversos de NC, fueron expuestas a solución acuosa al 5.00 % NaCl y monitoreados durante 16 semanas mediante las técnicas electroquímicas de: potencial de corrosión y resistencia a la polarización lineal.

Lote	% Nanotubos de Carbono (NC)

1 (Blanco)	0.00
2	0.10
3	0.20
4	0.30
5	0.40

Tabla 1. % de nanotubos de carbono adicionados a los concretos.

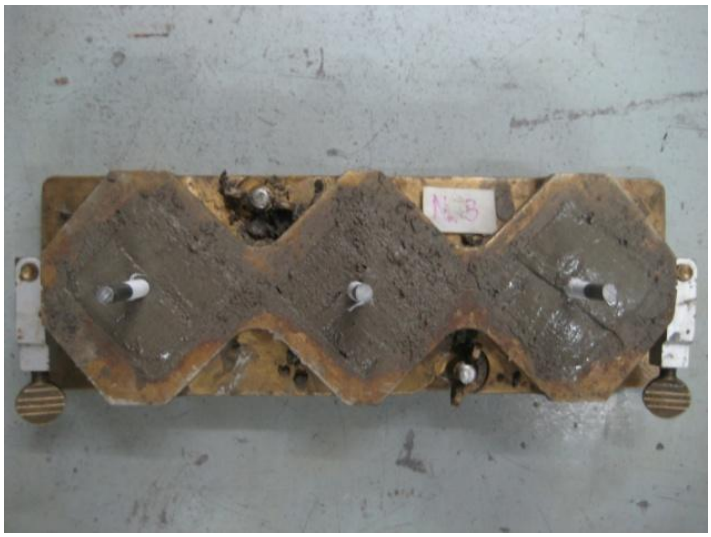


Figura 1. Preparación de especímenes de 5.0 cm. de lado.

2.2 Medición de Potenciales de Corrosión.

La periodicidad del monitoreo de las probetas fue semanal hasta las 16 semanas de exposición a la solución acuosa. Para la determinación del Potencial de corrosión (E_{corr}) a circuito abierto, se utilizo electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre ($Cu/CuSO_4$) y voltímetro de alta impedancia.

2.3 Medición de Velocidad de Corrosión.

La periodicidad del monitoreo de las probetas fue semanal hasta las 16 semanas de exposición a la solución acuosa. Utilizando la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal, aplicando un barrido del potencial de ±20 mV *vs* E_{corr} a una velocidad de barrido de 10m V/min; como electrodo de referencia se empleo $Cu/CuSO_4$,

y un electrodo auxiliar de grafito. El equipo utilizado fue un *Potenciostato/Galvanostato/ZRA marca Solartron.* [6]

2.4 Microscopia Electrónica de Barrido.

Se analizaron diversas muestras de concreto con adición de NC, para determinar la morfología de la masa del concreto y la distribución lograda de las nanopartículas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

2.5 Análisis Petrográfico.

Se prepararon muestras para ser analizadas mediante microscopia óptica, para determinar la distribución de los agregados junto con las pasta cementante. En este caso no es posible observar los NC debido a sus dimensiones manométricas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

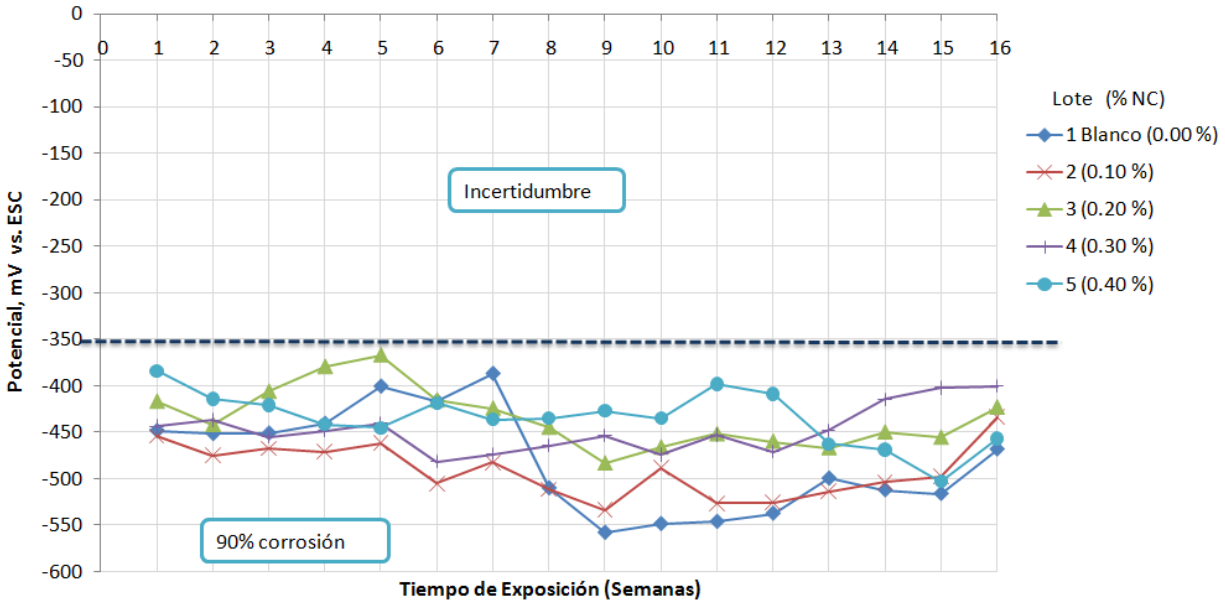
3.1. Potenciales de Corrosión

A partir del criterio establecido en la norma ASTM C-876-91 (Tabla 2), se realizó el análisis de las graficas de potencial obtenidas de las probetas en estudio.

corr (mV)	Riesgo de Daño
< -200	10 % de probabilidad de corrosión
-200 a -350	Cierta incertidumbre
> -350	90 % de probabilidad de corrosión

Tabla 2. Interpretación de los potenciales de corrosión con base a ASTM C876 [7].

Los valores del Ecorr producidos debido a la exposición del acero de refuerzo en la solución acusa de NaCl para concretos con adiciones de NT muestran valores en un intervalo de -350 hasta -480 mV, que a partir del criterio señalado por ASTM C876, se tiene un 90 % de probabilidad que se tenga un proceso activo de corrosión (ver gráfica 1). Los potenciales no siguen un patrón constante dependiendo del porcentaje de NT adicionados al concreto.



Gráfica 1. Potenciales de corrosión de la varilla de refuerzo embebida en concreto con adiciones de nanotubos de carbono.

En todos los monitoreos realizados, los valores de Ecorr (ver grafica 1) se mantuvieron siempre por debajo de -350 mV, dejando ver que se tienen valores activos.

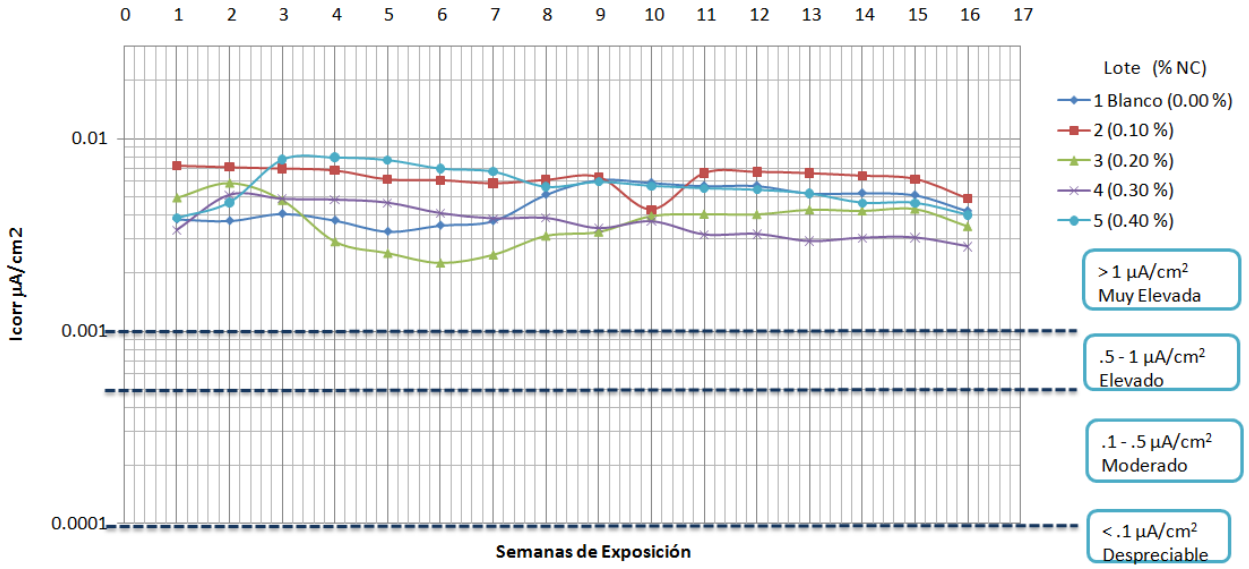
3.2. Velocidad de Corrosión.

Los resultados obtenidos de la técnica de Resistencia a la polarización, se resumen en graficas de i_{corr} de cada los especímenes en estudio. El análisis se realizó de acuerdo con la red Durar (ver tabla 3) [6].

Icorr (μA/cm2)	Nivel de Corrosión
< 0.1	Despreciable
0.1-0.5	Moderado
0.5-1	Elevada
>1	Muy elevada

Tabla 3. Interpretación de la i_{corr} de corrosión en concreto (DURAR) (6).

Los valores de la i_{corr}, en todos los casos, son mayores a 0.002 µA/cm^2. Siendo muy similares en cuanto a su valor, incluso el "blanco". El intervalo en el cual se encuentran los resultados del i_{corr} es de 0.001-0.01 µA/cm^2, por los cual se tiene, según la red Durar, corrosión "muy elevada". Sin ningún tipo de tendencia con respecto al porcentaje de NC.



Gráfica 2. i_{corr} de la varilla de refuerzo embebida en concreto con adiciones de nanotubos de carbono.

3.3. Microscopia Electrónica de Barrido.

Mediante MEB se observó la distribución de los NC (señalados con flechas en la figura 3) en la masa del concreto. Los NC se encuentran distribuidos de manera uniforme en el concreto, estos se integran de manera adecuada a la microestructura.

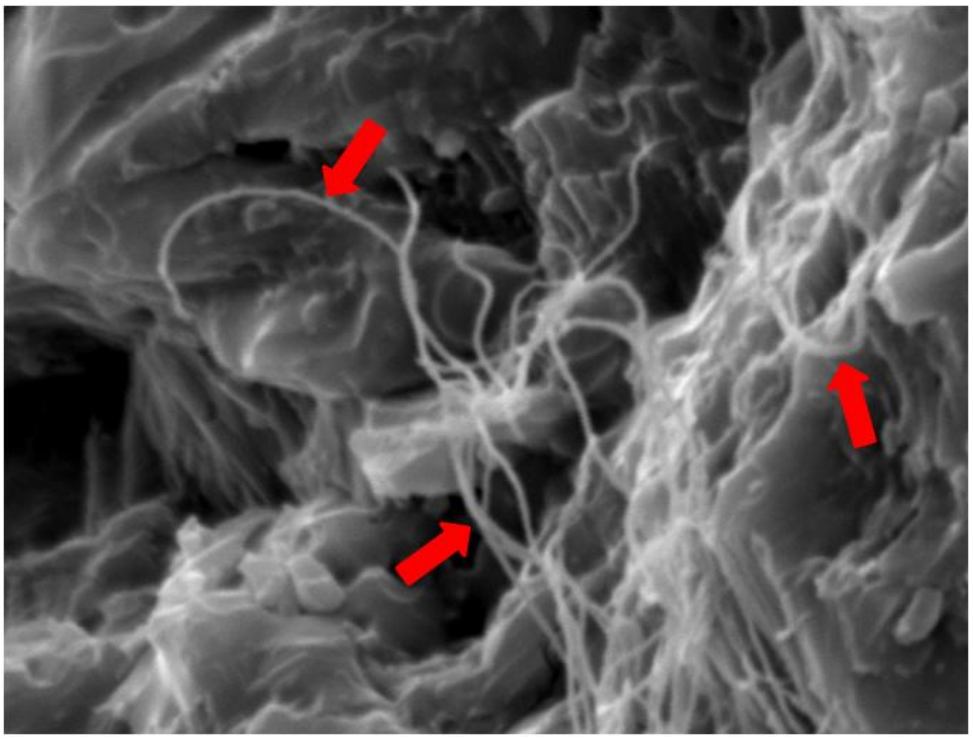


Figura 3. Imagen tomada con microscopio electrónico de barrido 15,000X

3.4. Análisis Petrográfico.

Según figura 4, la distribución de los agregados fue realizada de manera homogénea, para todas las probetas que se les realizo el análisis petrográfico. Existe una adecuada distribución de los agregados finos y gruesos, lo cual denota un adecuado diseño de mezclas.

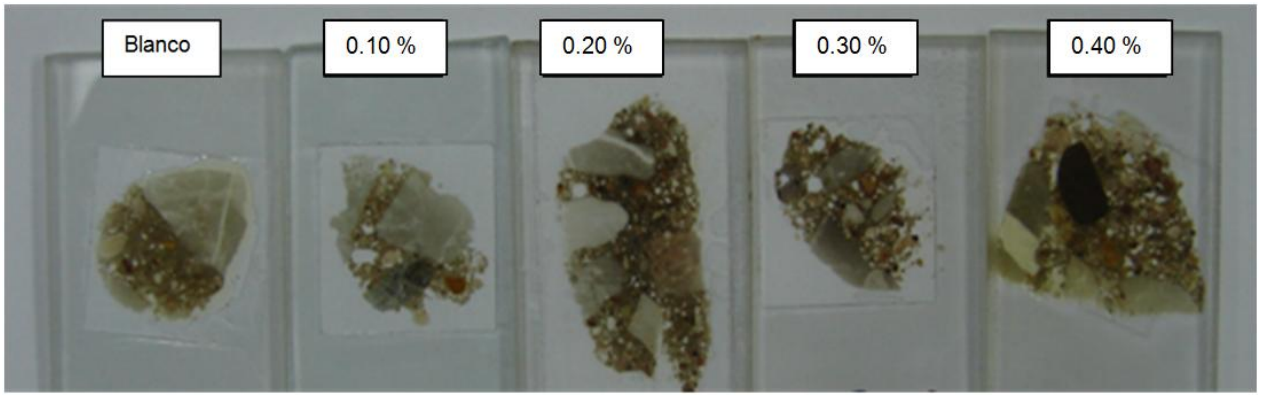


Figura 4. Distribución de agregados en los especímenes en estudio.

4. CONCLUSIONES

- La cinética de corrosión presenta un nivel elevado de corrosión con o sin nanotubos.
- Para adiciones de 1.00 a 4.00 % de nanotubos de carbono a concreto, se tuvieron valores del potencial alrededor de los -350 hasta -480 mV lo cual indican que bajo los criterios de ASTM C876, se tiene un 90 % de probabilidades de tener un proceso activo de corrosión.
- No hay un efecto benéfico para la cinética de corrosión al adicionar nanotubos de carbono al concreto.

5. REFERENCIAS.

1. E. F. Gundaker, “Corrosion monitoring and protection for infrastructure proyects”, 2nd Latin American Region Corrosion Congress, NACE, 1996.
2. R. J. Kessler, R. G. Powers and I. R. Lasa, “Cathodic Protection Using Zinc Sheet Anodes and an Ion Conductive Gel Adhesive”, NACE Corrosion Congress ´97, Paper No. 234.
3. A. Del Valle Moreno, T. Pérez López, M. Martínez Madrid, “El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado”, IMT, Publicación Técnica No.182, Qro. México, 2001.
4. Tobón J.I., Restrepo B.O., Payá B.J., Adición de Nanopartículas al Cemento Pórtland, DYNA 152, Medellín, Colombia.
5. Hui Li, Hui-gang Xiao, Jie Yuan, Jinping Ou, Microstructure of cement mortar with nano-particles, Composites: Part B: Engineering (2004) 35 (Marzo).
6. DURAR. Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado, CYTED, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Red Temática XV.B Durabilidad de la armadura. ISBN 980-296-541-3, 1997. pág. 134.

7. Norma ASTM C 876 – 91 (Reapproved 1999), Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, Pág. 5