

## ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE PASTA DE CEMENTO MODIFICADA DURANTE ETAPA DE FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO

Oscar Gutiérrez<sup>1\*</sup>, Yaneth Pineda<sup>2</sup>, Enrique Vera<sup>2</sup>

1: Candidato a Doctor en Ingeniería y Ciencia de los Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - INCITEMA - GIEM. Tunja, Colombia

2: Dr. Docente investigador, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - INCITEMA - GIEM. Tunja, Colombia

\* Contacto: oscarjavier.gutierrez@uptc.edu.co

### RESUMEN

Este trabajo presenta la evaluación de parámetros electroquímicos durante el proceso de fraguado y endurecimiento de cubos de 50 mm de lado de pasta cementante, con una varilla de acero de construcción ASTM A706 embebida en su interior. Se usaron 3 tipos de cementante: pasta de cemento Portland comercial (*CPC*), pasta con sustitución parcial del cemento por ceniza volante (*FA*), y pasta con sustitución parcial del cemento con escoria granulada de alto horno (*GBFS*). Como resultado se encontró que la condición electroquímica más desfavorable se presentó para la mezcla de cemento con sustitución de escoria, coincidiendo este aspecto en la evaluación termodinámica y en la cinética.

**Palabras clave:** *Cemento portland comercial, Ceniza volante, Escoria de alto horno, Corrosión, Técnicas electroquímicas, Materiales cementantes suplementarios*

### ABSTRACT

The present paper shows the evaluation of electrochemical parameters during the setting and hardening process of cubes of 50 mm each side of cementitious paste, with a construction rod steel ASTM A706 embedded inside. Three types of cementitious paste were used: commercial portland cementitious paste (*CPC*), paste with replacement of cement by fly ash (*FA*), and paste with partial replacement of cement by granulated blast furnace slag (*GBFS*). As a result, it was found that according the electrochemical conditions, the mix of cement with slag replacement is the most unfavorable, concurring with the result of the thermodynamic and the kinetics evaluation.

**Keywords:** *Commercial portland cement, Fly ash, Blast furnace slag, Corrosion, Electrochemical techniques, Supplementary cementitious materials*

### 1 INTRODUCCIÓN

Hoy en día la ceniza volante y la escoria de alto horno, han dejado de ser subproductos o residuos para convertirse en materia prima importante, tanto para la industria cementera como para los constructores que elaboran su propio concreto [1, 2, 3]. Eso hace que sea de interés evaluar su comportamiento en combinación con el cemento tradicional.

El desempeño frente a la corrosión típicamente se estudia mediante aspectos termodinámicos y cinéticos. Por un lado, con el potencial electroquímico, el cual es una medida de la facilidad de transferencia de carga electrónica entre el acero y la solución de poro de la pasta de cemento, y de otra parte, con la velocidad de corrosión, que puede ser determinada como una corriente de corrosión a través de la medida de la velocidad a la cual los electrones son removidos del acero en las reacciones anódicas [4]. La presente investigación desarrolló un monitoreo de estas propiedades electroquímicas, en probetas de pasta cementante reforzadas con acero de construcción, y sumergidas en agua, para identificar la influencia de la adición de ceniza volante y escoria de alto horno en *CPC*.

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Materiales usados**

- Cemento: cemento portland adicionado clasificado como tipo I y tipo GU.
- Ceniza volante: Obtenida de la central termoeléctrica TERMOPAIPA, localizada en el departamento de Boyacá, Colombia.
- Escoria granulada de alto horno: Obtenida en la empresa Acerías Paz del Rio, localizada en el departamento de Boyacá, Colombia.
- Agua: Agua potable usada para la elaboración de las pastas y el curado.
- Acero de construcción: Alambro corrugado de baja aleación para refuerzo de concreto Grado 60 y Diámetro ¼" (ASTM A706).
- Acero inoxidable: Varilla Grado AISI 304 y Diámetro ¼".

### **2.2 Preparación de probetas**

Se elaboraron 9 cubos de pasta cementante con las siguientes características:

- 3 cubos de pasta de cemento portland comercial con relación agua cemento ( $a/c$ ) = 0.33
- 3 cubos de pasta con una combinación de 60% de *CPC* y 40% de ceniza volante, relación agua cementante ( $a/cm$ ) = 0.47
- 3 cubos de pasta con una combinación de 60% de *CPC* y 40% de escoria de alto horno molida, relación agua cementante ( $a/cm$ ) = 0.33

Los cubos se elaboraron con una configuración de celda clásica de tres electrodos para efectuar las medidas electroquímicas. Se siguieron las recomendaciones planteadas en la norma ASTM G1 [5], que describe la práctica estándar para preparar, limpiar y evaluar los especímenes metálicos de las pruebas de corrosión. Un total de tres probetas fueron moldeadas por cada tipo de mezcla, las cuales se colocaron en un estado similar de saturación de agua a las 24 horas.

### **2.3 Técnicas de caracterización y metodología experimental**

Los ensayos de caracterización realizados a los tres materiales cementantes fueron: Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersada de rayos X (*SEM/EDX*); Análisis de fisiorción de nitrógeno; Espectrometría de fluorescencia (*EDXRF*); Difracción de rayos X

(XRD); y mediciones de Superficie específica con el aparato de Blaine. Adicionalmente a la ceniza volante se le practicaron los llamados análisis inmediatos del carbón y del coque [6]. Para el caso de los aceros (de refuerzo e inoxidable), éstos fueron debidamente certificados por los vendedores mediante pruebas de composición química y ensayos físicos.

La evaluación electroquímica de la corrosión se desarrolló con los métodos: extrapolación Tafel, potencial de media celda (*E<sub>corr</sub>*), resistencia a la polarización lineal (*LPR*), espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*), y pulso galvanostático (*GalvaPulse*).

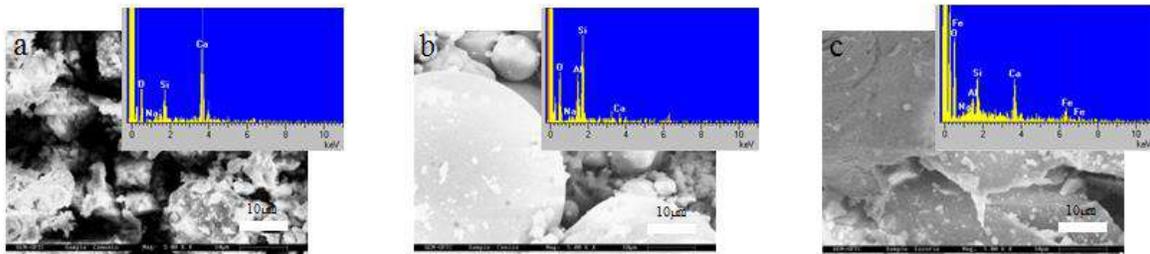
### 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización de los materiales

Se presenta a continuación algunos de los resultados de los ensayos de caracterización.

##### 3.1.1 Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersada de rayos X (SEM/EDX)

Las micrografías de los tres materiales cementantes utilizados en el estudio se presentan en la Figura 1, junto con los análisis *EDX* correspondientes.



**Figura 1.** Micrografías *SEM* a un aumento de 5000x y análisis *EDX* de (a) Cemento portland comercial; (b) Ceniza volante; (c) Escoria de alto horno molida

Sobresalen los picos de Ca, Si, y Fe, respectivamente en el cemento, la ceniza, y la escoria. Al igual que los resultados de composición, la microestructura presenta aspectos que han sido documentados en otros estudios [7]. Se destaca el mayor tamaño estructural de la escoria respecto a los otros dos cementantes. El resultado final de la composición química se obtuvo considerando, de manera complementaria, mediciones de *EDXRF* y *XRD*.

##### 3.1.2 Análisis de fisiorción de nitrógeno

Siguiendo el tratamiento matemático propuesto por BET (Brunauer, Emmett y Teller), se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 1.

**Tabla 1.** Análisis de fisisorción de las materias primas cementantes

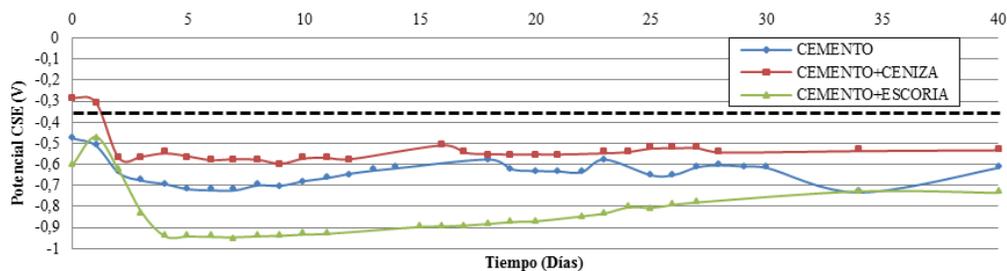
	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
Cemento	2	0.002	16.9
Ceniza Volante	5	0.010	7.9
Escoria de alto horno	0,5	0.003	25.48

El método de finura Blaine y el análisis de fisisorción coinciden en que la escoria de alto horno tiene la menor área superficial. Por su parte la ceniza volante, con su mayor área superficial y mayor volumen de poro, hace que la mezcla CPC-Ceniza requiera de más agua para generar manejabilidades comparables a las de las pastas de CPC y de CPC-Escoria.

### 3.2 Evaluación electroquímica

#### 3.2.1 Seguimiento de medidas potencial electroquímico

La Figura 2 presenta el seguimiento realizado al potencial en las probetas. Cada medición graficada corresponde al promedio de los resultados de tres cubos. Estas mediciones están unidas con línea continua, mientras en línea segmentada se muestra el límite de -0,35 V CSE, que establece la norma ASTM C876, para definir bajo ciertas circunstancias específicas, cuando se está presentando corrosión del acero de refuerzo con una probabilidad superior al 90% [8].

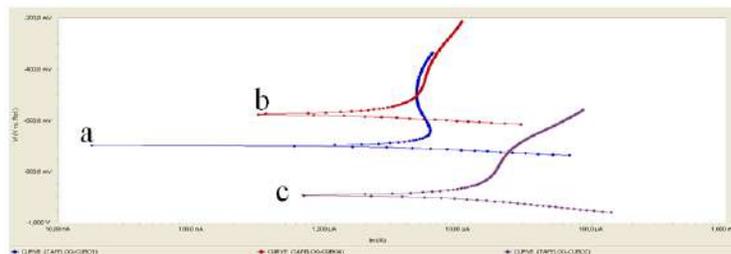


**Figura 2.** Comportamiento promedio del potencial electroquímico para las tres mezclas

La influencia del tipo de cementante, en el potencial registrado, es evidenciada en el gráfico. El comportamiento fue similar durante el tiempo de hidratación estudiado, sin embargo, se observa que las condiciones más desfavorables se presentaron para la mezcla de cemento con sustitución de escoria. Es importante aclarar que esta técnica no permite identificar la velocidad a la cual el acero de refuerzo está siendo oxidado. La Figura 2 tampoco da indicios que relacionen las medidas de potencial con la velocidad de hidratación, con la actividad puzolánica, ni con la difusividad de la pasta. Sólo indica la existencia de actividad electroquímica en términos de acceso de humedad y de oxígeno.

### 3.2.2 Análisis de resultados técnicas Tafel y LPR

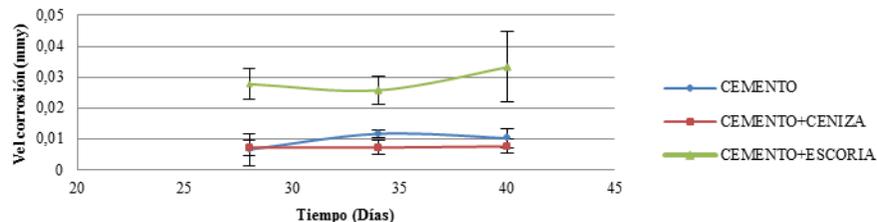
Las curvas de polarización (Diagramas de Tafel), muestran el estado de pasividad de los aceros y el acceso de oxígeno, en los cubos sumergidos durante 27 días en la piscina de curado (Figura 3). El acero más pasivado es el que se encuentra en la pasta de *CPC*, y el menos pasivado el de la mezcla de *CPC*-Escoria de alto horno. Se observa también que las tres mezclas presentan similares velocidades de difusión de oxígeno. Los diagramas adicionalmente proveen el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ). Se advierte mayor  $I_{corr}$  para la probeta con *CPC*-Escoria y por tanto mayor velocidad de corrosión. En cuanto a los  $E_{corr}$ , coinciden las proporciones respecto a lo hallado en el anterior numeral, en el que se hizo el seguimiento con medidas potencial electroquímico.



**Figura 3.** Diagramas de Tafel desarrollados 28 días después de elaboradas las probetas (a) Probeta con *CPC*; (b) Probeta con *CPC*-ceniza; (c) Probeta con *CPC*-escoria de alto horno

De las curvas Tafel se obtuvieron las pendientes anódica,  $\beta_a$ , y catódica,  $\beta_c$ . El coeficiente de Stern-Geary,  $B$ , se calcula a partir de las pendientes de Tafel. La norma ASTM G102 [9], expone los cálculos para las mediciones electroquímicas.

Las curvas *LPR* encontradas, evidenciaron para la probeta de *CPC*-Escoria, el menor valor de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y por tanto los mayores  $I_{corr}$  y velocidad de corrosión. Este resultado concuerda con lo hallado con Tafel. También existe coincidencia con el seguimiento de potencial realizado. La Figura 4 muestra los resultados en términos de velocidad de corrosión para los tres tipos de probetas.



**Figura 4.** Comportamiento promedio de la velocidad de corrosión evaluada con la técnica *LPR*

## **4 CONCLUSIONES**

- El mayor grado de activación electroquímica que se observa en las medidas de potencial corresponde a las probetas con cemento adicionado con escoria, esto puede de igual manera observarse en las curvas de TAFEL. En estas curvas hay evidencia que el cemento adicionado con escoria presenta un potencial de corrosión más negativo y además el comportamiento de la polarización anódica muestra corrientes de corrosión mayores a los otros dos tipos de probetas (cemento y cemento más ceniza volante). Se observa en las componentes anódicas de las curvas de TAFEL, que tanto el cemento, como el cemento adicionado con ceniza volante presentan un grado de pasivación típico de este tipo de sistemas alcalinos con poca presencia de oxígeno.

- Las curvas *LPR* son totalmente coincidentes con las medidas de potencial y TAFEL, e indican que efectivamente la resistencia a la polarización de la probeta que simula el acero de refuerzo es mucho menor para el cemento adicionado con escoria. Esto indica que existe una actividad electroquímica en la superficie del acero de refuerzo que evita que éste se pasive por la acción misma del cemento.

## **5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Lothenbach, B., Scrivener, K., & Hooton, R. D., "Supplementary cementitious", *Cement and Concrete Research*, ScienceDirect, 41(2011), 1244-1256, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001, 2011.
2. Özbay, E., Sahmaran, M., Lachemi, M., & Yücel, H. E., "Self-Healing of Microcracks in High-Volume Fly-Ash-Incorporated Engineered Cementitious Composites", *ACI Materials Journal*, 110(1), 3-43, 2013.
3. McCarter, W. J., Chrisp, T. M., Starrs, G., Adamson, A., Basheer, P. A. M., Nanukuttan, S.V., Srinivasan, S., & Green, C., "Characterization of physio-chemical processes and hydration kinetics in concretes containing supplementary cementitious materials using electrical property measurements", *Cement and Concrete Research*, ScienceDirect, 50(2013), 26-33, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.008>, 2013.
4. ACI Comité 222, "Protection of Metals in Concrete Against Corrosion", Informe técnico ACI 222.R-01 (Reapproved 2010), American Concrete Institute, 2010.
5. ASTM, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", G1-03, West Conshohocken, Pa., 2003.
6. ASTM, "Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke", D3173, West Conshohocken, Pa., 2011.
7. ACI Comité E-701, "Cementitious Materials for Concrete", ACI Education Bulletin E3-01, American Concrete Institute, 2001.
8. ASTM, "Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete", C876-09, West Conshohocken, Pa., 2009.
9. ASTM, "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements", G102-89 (Reapproved 1999), West Conshohocken, Pa., 1989.