

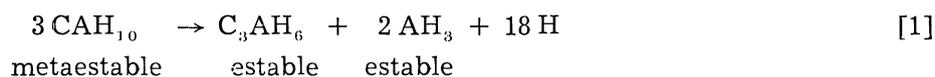
Corrosión de armaduras galvanizadas y sin proteger embebidas en cemento aluminoso estabilizado

M. PEREZ, Dr. en Ciencias Químicas del I.E.T.c.c.
F. TRIVISO, Dr. en Ciencias Químicas del I.E.T.c.c.
C. ANDRADE, Dr. en Química Industrial del I.E.T.c.c.

I. INTRODUCCION

El cemento aluminoso, cuya obtención se basa en la fusión de bauxita y caliza, ha demostrado desde que fue patentado en Francia, en 1908 por Cementos Lafarge, unas propiedades excepcionales que lo hacen idóneo para ciertas aplicaciones. Tales propiedades son fundamentalmente el desarrollo de elevadas resistencias mecánicas en las primeras edades de hidratación, posibilidad de hormigonar en tiempo frío, una gran resistencia química al agua de mar y a los sulfatos, propiedades refractarias, etc. Todo ello hizo que el cemento aluminoso del tipo fundido, con un 40 % de Al_2O_3 , se utilizara ampliamente en la construcción.

Sin embargo, a partir de un determinado momento empezaron a observarse alteraciones en algunas obras construidas con hormigón de este tipo, manifestándose importantes pérdidas de sus resistencias mecánicas (1). Las causas de tales deterioros han sido ampliamente estudiadas (2)-(13), atribuyéndose la principal a la "conversión" de los aluminatos cálcicos hidratados hexagonales en hidratos cúbicos, según reacción [1].



Esta reacción de "conversión" característica del hidrato hexagonal del cemento aluminoso supone una liberación de agua con la consiguiente disminución de resistencias mecánicas, viéndose favorecida por la utilización de una relación a/c superior a la fijada en normas conocida como "relación a/c CRITICA" y por un aumento de la temperatura por encima de 30°C.

Asimismo, dicha transformación debido a la eliminación de agua provoca un aumento considerable de la porosidad, que tiene como consecuencia la corrosión de las armaduras.

Otra causa de alteración del cemento aluminoso es la hidrólisis alcalina (6).

En la actualidad el uso del cemento aluminoso está muy restringido, existiendo Normas muy concretas para su utilización en hormigón armado (14)-(19), estando expresamente prohibido en pretensado (20).

En el año 1974 fue presentado en el Simposio de la Química del Cemento, celebrado en Moscú, un trabajo de los investigadores españoles Vázquez-Triviño-Ruiz de Gauna (21),

sobre el estudio de la hidratación y carbonatación del cemento aluminoso. En él se explica a fondo el mecanismo de la reacción de hidratación y de carbonatación de las fases de dicho cemento y se preconizan diversas vías de hidratación y carbonatación que conducen a fases estables.

Posteriormente y en un trabajo de Tesis Doctoral (22) se han desarrollado algunas de las vías de curado propuestas en el mencionado trabajo con mortero 1:3 de cemento aluminoso.

Las vías de curado han sido:

- a) Utilización de una temperatura superior a los 30°C durante la hidratación del mortero, permitiendo la obtención directa del hidrato cúbico C_3AH_6 .
- b) Carbonatación con CO_2 y con tratamiento térmico de las probetas de mortero, inmediatamente después de su hidratación (obtención de la fase cúbica), con aparición de fases carbonatadas estables.
- c) Adición de caliza al cemento aluminoso anhidro antes de su amasado con curado posterior igual que a) y b).

Con la adición de carbonato se consigue obtener un efecto más rápido y completo que el producido sólo por la adición de CO_2 .

En dicho trabajo se comprobó la estabilidad química de las fases carbonatadas mediante análisis instrumental por DRX e IR, así como la obtención de elevadas resistencias mecánicas demostrando fehacientemente que la indeseable reacción de conversión [1] no tiene lugar por evitarse desde el principio la formación del hidrato hexagonal CAH_{10} , obteniéndose directamente el cúbico C_3AH_6 .

Asimismo se ha puesto de manifiesto que con los tiempos mínimos necesarios (de 3 a 6 horas durante la hidratación y 24 horas de carbonatación), los efectos obtenidos son los mismos que los que resultan de probetas hidratadas durante 28 días y carbonatadas a continuación por espacio de 3 días, tanto desde el punto de vista de la formación de compuestos como de sus resistencias mecánicas, llegando a obtenerse en tan sólo dos días de curado el 80 % de las resistencias mecánicas obtenidas tras un curado de 31 días.

CORROSION DE LAS ARMADURAS METALICAS

El estudio de la corrosión de las armaduras metálicas en el cemento aluminoso, estabilizado según los curados mencionados que implican una carbonatación, se consideró como un paso imprescindible para poder utilizar dicho cemento en elementos armados y pretensados.

En el hormigón armado se dan todos los requisitos para que el acero, si se corroe, lo haga por un mecanismo electroquímico, actuando como electrodos dos heterogeneidades del metal comunicadas eléctricamente y como electrólito la fase líquida que rellena los poros del hormigón. Esta fase líquida proviene del agua de amasado no combinada, que produce la porosidad del hormigón, dando lugar a una red bastante intercomunicada de canículos y capilares.

Este agua disuelve todos los componentes solubles del cemento. En el caso del cemento portland: $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, K^+ , Na^+ , obteniéndose un medio con un pH variable entre

12 y 13. En el caso del aluminoso, con reserva alcalina aluminica y no cálcica, el pH es menos básico, alrededor de 11.

Al entrar en contacto el acero con la fase líquida del hormigón pueden darse tres situaciones, según los diagramas de Pourbaix: inmunidad, corrosión y pasividad.

Esta última situación es en la que se encuentran las armaduras embebidas en la masa de hormigón, resultando protegidas (pasivadas) del fenómeno de la corrosión gracias a la capa de óxidos e hidróxidos ferrosos y férricos que se forman en su superficie, debido al medio alcalino que las rodea.

En el caso del cemento aluminoso, se ha supuesto que esta capa pasivante es menos protectora que en el caso del portland, ya que las velocidades de corrosión detectadas en armaduras embebidas en cemento aluminoso con cloruros, son superiores a las detectadas en cemento portland con la misma cantidad de Cl^- (23). Ahora bien, cuando el hormigón está bien ejecutado, el acero se pasiva y se mantiene perfectamente protegido en morteros de aluminoso, siempre que éstos no sufran alteraciones.

En el presente trabajo se trata de estudiar de una forma amplia y prospectiva el problema de la corrosión de armaduras, en el cemento aluminoso estabilizado y sin estabilizar.

Como punto de partida se ha elegido un abanico amplio de variables con el fin de tener unas orientaciones básicas que permitan estudios posteriores en profundidad, más minuciosos. Se estudia el comportamiento de armaduras sin proteger y galvanizadas en mortero de cemento aluminoso estabilizado mediante las vías anteriormente descritas y sin estabilizar; es decir, curado a 20°C. En algunos casos se estudió la influencia de la adición de un superplastificante.

Se pensó que el galvanizado de las armaduras podría ser el método ideal de protección en un mortero de cemento aluminoso, tanto estabilizado como sin estabilizar, ya que el rango de pH en el que el galvanizado es perfectamente estable está comprendido entre alrededor de 5,5-6 y 12-12,5.

II. METODO EXPERIMENTAL

II.1. Materiales utilizados. Probetas. Tipos de curado

El conglomerante utilizado fue, en todos los casos, un cemento aluminoso fundido "ELECTROLAND-550".

Como agua de amasado se empleó agua destilada.

La arena utilizada para la fabricación de los morteros fue arena silícica,

Las probetas fueron de $2 \times 5,5 \times 8$ cm en todos los ensayos, y contenían dos redondos de acero idénticos embebidos tal y como muestra la figura 1.

Como electrodo de referencia se utilizó en todos los casos el de calomelanos saturado.

Se hicieron dos series de probetas con diferentes tipos de acero: granulometría de la arena, curados y tiempos de ensayo. Las características de la serie A se detallan en la tabla I y las de la serie B en la tabla II.

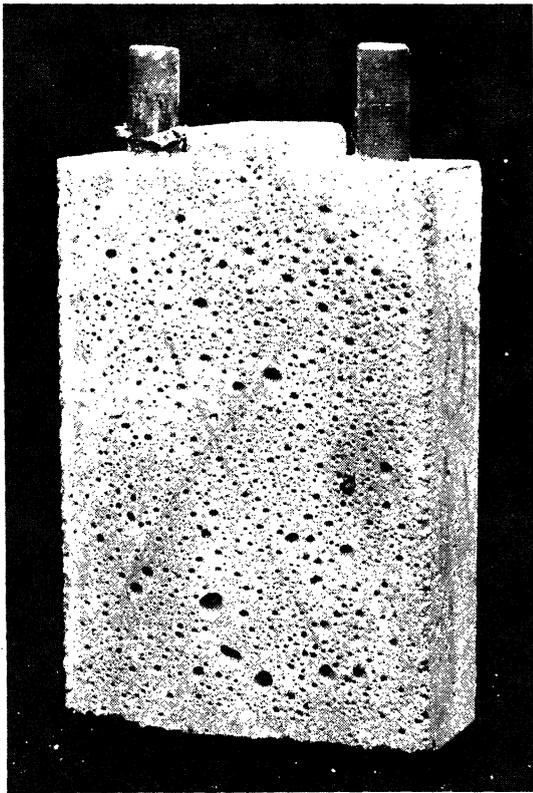


Fig. 1.—Tipo de probeta de mortero utilizada.

El curado A pretende reproducir el fenómeno natural de envejecimiento del mortero de cemento aluminoso, a través de una hidratación a 20°C, con posteriores aumentos de la temperatura que provocará la transformación paulatina del $CAH_{1,0}$ a C_3AH_6 (A_1), o bien favoreciendo dicha transformación en un espacio de tiempo menor (15 días) (A_2).

Los curados del tipo B son explícitamente los acelerados expuestos en la Tesis Doctoral mencionada (22) dirigidos fundamentalmente a obtener las fases carbonatadas y estables en los períodos mínimos de tiempo durante el fraguado.

De esta forma se obtiene una visión de conjunto de lo que sería la respuesta del acero frente a varias velocidades de transformación de la pasta como:

- a) Lenta y paulatina en forma natural.
- b) Intermedia.
- c) Rápida con edades de curado mínimas.

TABLA I

SERIE (A) Aceros utilizados: (a) Acero para pretensado, liso de 7 mm de \varnothing (b) Del mismo tipo que (a) pero galvanizado						
Granulometría de la arena comprendida entre 2 mm - fondo						
Curado	Variables de Amasado		Condiciones de Curado			
	Relación a/c	Relación C:A	Hidratación	Carbonatación	Conservación	Edad Máxima
A_1	0,4	1:3	20°C	—	225 días P.S. (*) a 20°C y a continuación 671 días P.S. a 40°C	842 días
A_2	0,4	1:3	20°C (24 horas) + 40°C (6 días)	CO ₂ (6 días)	399 días P.S. a 20°C y a continuación 443 días P.S. a 40°C	842 días

(*) P.S. = Parcialmente sumergidas.

En la serie B, con el fin de reducir la porosidad del mortero, se estudió la adición de un superplastificante al agua de amasado (curado B_2), que permitió rebajar considerablemente la relación a/c de 0,42 (utilizada en los otros casos de la misma serie) a 0,38. Efecto beneficioso de este tipo de aditivos es, además, el aumento de la plasticidad de la masa, es decir, de la trabajabilidad de la misma.

Según se aprecia en la Tabla II, las probetas conservadas en agua de mar (curado B₃) fueron fabricadas con una porosidad elevada a fin de favorecer la penetración rápida de los cloruros. Para ello, se utilizó una relación a/c elevada (0,48) así como una menor relación cemento:arena (1:6) en lugar de la habitual (1:3).

TABLA II

SERIE (B) Aceros utilizados: (a) <i>De dureza natural, corrugado de 6 mm de Ø nominal</i>						
(b) <i>Del mismo tipo que (a) galvanizado</i>						
<i>Granulometría de la arena comprendida entre: 1,168 mm - 0,09 mm</i>						
Curado	Variables de Amasado		Condiciones de Curado			
	Relación a/c	Relación C:A	Hidratación	Carbonatación	Conservación	Edad Máxima
B ₁	0,42	1:3	20°C	—	P.S. (*)	164 días
	0,42	1:3	60°C (3 horas)	—	P.S.	164 días
	0,42	1:3	60°C (3 horas)	CO ₂ (6 días)	P.S.	164 días
	0,42	1:3	80°C (3 horas)	CO ₂ (6 días)	P.S.	121 días
B ₂	0,38	1:3	20°C	—	P.S.	121 días
	0,38	1:3	80°C (3 horas)	—	P.S.	121 días
	0,38	1:3	80°C (3 horas)	CO ₂ (6 días)	P.S.	121 días
B ₃	0,48	1:6	80°C (3 horas)	CO ₂ (6 días)	Totalmente sumergidas en agua de mar	121 días

(*) P.S. = Parcialmente sumergidas.

II.2. Técnicas utilizadas

II.2.1. Determinación de las curvas I-E

Para su determinación, se utilizó un potencióstato —marca AMEL, modelo 552—, con eliminación instrumental de la caída óhmica, acoplado con un generador de funciones y con un registrador X-Y.

Las curvas de polarización I-E potenciodinámicas (2 mV/s) se trazaron en dirección anódica, en el caso del acero sin proteger desde — 900 mV_{ECS} (potencial más anódico que el desprendimiento de H₂) hasta desprendimiento de oxígeno y retorno. Y en el caso del acero galvanizado, desde — 1.400 mV_{ECS} (desprendimiento de H₂), también hasta desprendimiento de oxígeno y retorno.

II.2.2. Evaluación de la velocidad instantánea de corrosión

La medida de la intensidad de corrosión fue evaluada mediante la determinación de los valores de la Resistencia de Polarización, R_p, en morteros endurecidos, utilizando la fórmula de Stern.

$$I_{\text{corr}} = B \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = B/R_p \quad \text{siendo:} \quad \begin{array}{l} I = \text{Intensidad.} \\ E = \text{Potencial.} \\ R_p = \text{Resistencia de Polarización.} \\ B = \text{Constante.} \end{array} \quad [2]$$

Este método de medida ha sido ampliamente descrito en trabajos anteriores (24).

Como valores de la constante B se utilizaron el de 26 mV para el acero en estado activo, y 52 mV cuando el acero se conservaba en estado pasivo.

Las medidas de R_p , se realizaron con un potenciostato AMEL que no eliminaba instrumentalmente la caída óhmica entre los electrodos de trabajo y de referencia.

II.2.3. *Determinación gravimétrica de la pérdida de peso*

Se contrastaron las estimaciones electroquímicas con la determinación de la pérdida de peso sufrida por los redondos.

Los redondos, una vez cortados en trozos de 8 cm de longitud, fueron decapados y pulidos (los lisos), antes de ser introducidos en el mortero. Los de acero sin proteger se limpiaron en HCl (1:1) con 3 gr/l de hexametilentetramina como inhibidor.

Una vez limpios y secos, se protegen con una cinta anticorrosiva en su tope inferior (extremo introducido dentro del mortero) y también en la interfase aire-mortero, dejando aproximadamente 10 cm^2 como zona de ataque.

Una vez finalizados los ensayos, los redondos se extraen y decapan para eliminar los productos de corrosión. Por último se pesan. La pérdida de peso así evaluada se contrasta con la calculada a partir de las estimaciones electroquímicas.

II.2.4. *Espectroscopía infrarroja*

El aparato utilizado fue un espectrómetro 4250 Beckman. Los gráficos son lineales en número de ondas, representando las ordenadas $\%$ de transmisión. El intervalo de frecuencias comprende desde 4.000 hasta 200 cm^{-1} en abscisas.

El registro espectrográfico, según la técnica de comprimidos de KBr , se realiza con una pastilla de KBr en "blanco" en el haz de referencia. La muestra ($2,6\text{ mg}$) es mezclada con 300 mg de KBr .

II.2.5. *Difracción de Rayos X*

El equipo utilizado fue un PHILIPS PW-1540, estabilizado y de una potencia de 1 kW .

III. RESULTADOS

III.1. **pH de las aguas de conservación**

En la tabla III se presentan los valores de los pH de las aguas de conservación de cada una de las probetas de la serie B. No hay una tendencia clara en los valores a que las probetas carbonatadas tengan menor pH que las no carbonatadas.

En el caso del agua de mar, se da el valor medio de tres medidas realizadas en el recipiente único.

III.2. **Estudio por IR y DRX de las fases presentes en las probetas según los distintos tipos de curado**

III.2.1. *Serie A*

Probetas correspondientes al curado A_1

Estas probetas curadas a 20°C y conservadas a la misma temperatura hasta los 671 días,

fecha tras la cual se trataron a 40°C hasta una edad máxima de 842 días, muestran por IR la ausencia del hidrato hexagonal CAH_{10} , lo que confirma la transformación de éste a la fase cúbica, C_3AH_6 , cuya presencia se confirma en dichos espectros. Asimismo hay presente una proporción considerable de fases carbonatadas que ponen de manifiesto la meteorización producida por efecto del CO_2 atmosférico.

TABLA III

Medida de los pH de las aguas de conservación de las probetas de la SERIE B

Temperatura	Tipo de acero	Tipo de probeta	pH
20°C	Negro	Sin aditivo	9,0-8,7
	Galv.	"	9,1-9,3
	Negro	Superplast.	9,2-9,0
	Galv.	"	9,0-9,0
60°C	Negro	Sin aditivo	9,1-8,5
	Galv.	"	8,4-8,9
	Negro	Con CO_2	9,0-9,0
	Galv.	"	8,6-8,5
80°C	Negro	Sin CO_2	8,1-8,2
	Galv.	"	8,3-8,2
	Negro	Superplast.	9,2-9,2
	Galv.	"	9,0-8,9
	Negro	Superplast. + CO_2	9,0-8,9
	Galv.	"	9,2-8,9
	Negro	CO_2 - MAR	
	Galv.	"	7,9

Probetas correspondiente al curado A_2

Estas probetas, inicialmente hidratadas a 20°C en las primeras 24 horas y a continuación carbonatadas hasta un total de 15 días a 40°C y mantenidas a la misma temperatura hasta un total de 842 días, presentan en los espectros IR un estado de carbonatación muy avanzado si bien la carbonatación no fue completa, detectándose algo de C_3AH_6 residual.

III.2.2. Serie B

Asimismo se realizaron los espectros IR y DRX de las especies presentes en las muestras curadas a 20°C, 80°C y (80°C + CO_2), (curados del tipo B_1), una vez finalizados los ensayos y rotas las probetas. Se detectaron las fases siguientes:

Probetas curadas a 20°C

Además del cuarzo proveniente de la arena del mortero, el principal constituyente detectado por IR y DRX fue el aluminato hidratado hexagonal, CAH_{10} . Igualmente se detectó hidróxido de aluminio en sus fases de gibbsita, $\gamma-Al(OH)_3$ y bayerita $\alpha-Al(OH)_3$.

En esta muestra aparecía también calcita, sin duda debido al efecto de la meteorización de la pasta de cemento.

Probetas curadas a 80°C

El principal constituyente de estas probetas, además del cuarzo, fue el aluminato hidrata-

do cúbico C_3AH_6 . El hidróxido de aluminio estaba en forma de gibbsita.

Aparecían las fases carbonatadas: calcita y monocarboaluminato $C_3A.CaCO_3.11H_2O$, como consecuencia de la meteorización producida por el CO_2 atmosférico.

Probetas curadas a 80°C + CO₂

Junto con el cuarzo de la arena, se detectaban por IR y DRX, los carbonatos cálcicos: calcita, aragonito y vaterita, así como el monocarboaluminato $C_3A.CaCO_3.H_{11}$. La muestra presentaba una evolución casi total hacia las formas finales carbonatadas y estables, con cantidades mínimas de C_3AH_6 residual. El hidróxido de aluminio se detecta en sus dos formas de gibbsita y bayerita.

De todo ello, puede deducirse que las transformaciones deseadas se consiguieron en todos los casos.

III.3. Trazado de curvas potenciodinámicas

La fig 2 muestra las curvas potenciodinámicas realizadas para acero sin proteger curado a 20°C, sin aditivos, y con el superplastificante. Se observa que las curvas no presentan un perfil de pasivación, y que el tipo de corrosión que puede producirse en este mortero es de tipo generalizado, lo cual se justifica debido a que el pH de este mortero es menos básico que el portland y aunque se debe producir una capa pasiva, ésta parece menos compacta y estable que a pH más elevados.

En la misma figura aparece también la curva correspondiente a acero sin proteger embebido en mortero curado a (60°C + CO₂) en la que se percibe que la curva presenta una intensidad límite de pasivación, que aunque de valor elevado, indica la existencia de una capa más o menos estable de productos de corrosión.

El caso del acero galvanizado se presenta en la figura 3 en la que se pone de manifiesto, coincidiendo con los datos gravimétricos, que no hay diferencia notable entre el curado a 20°C y el curado a (60°C + CO₂) en la intensidad límite alcanzada en el rellano de pasivación, que, por otro lado, es de 5 a 10 veces superior a la del acero sin protección.

Donde aparecen diferencias notables es en las ramas catódicas y en el valor del potencial para $I = 0$, debido probablemente a los diferentes productos de corrosión que se producen con ambos tipos de curado, y cuya identificación y análisis no ha sido objeto de la presente investigación.

III.4. Evaluación cuantitativa del fenómeno de corrosión

III.4.1. Resistencia óhmica del mortero

Al finalizar los ensayos se compararon las pérdidas gravimétricas con las deducidas de los datos electroquímicos. Se observa que estos últimos son considerablemente inferiores a los primeros, sin duda debido a la baja conductividad del electrolito (mortero) que provoca una caída óhmica elevada con el paso de la corriente de medida.

En la figura 4 se presentan las resistencias óhmicas entre el electrodo de trabajo y el de referencia, en función de los distintos tipos de curado. Los días de vida de cada probeta en el momento de realizar la medida se especifican en la misma figura.

ACERO NEGRO CURVAS POTENCIODINAMICAS

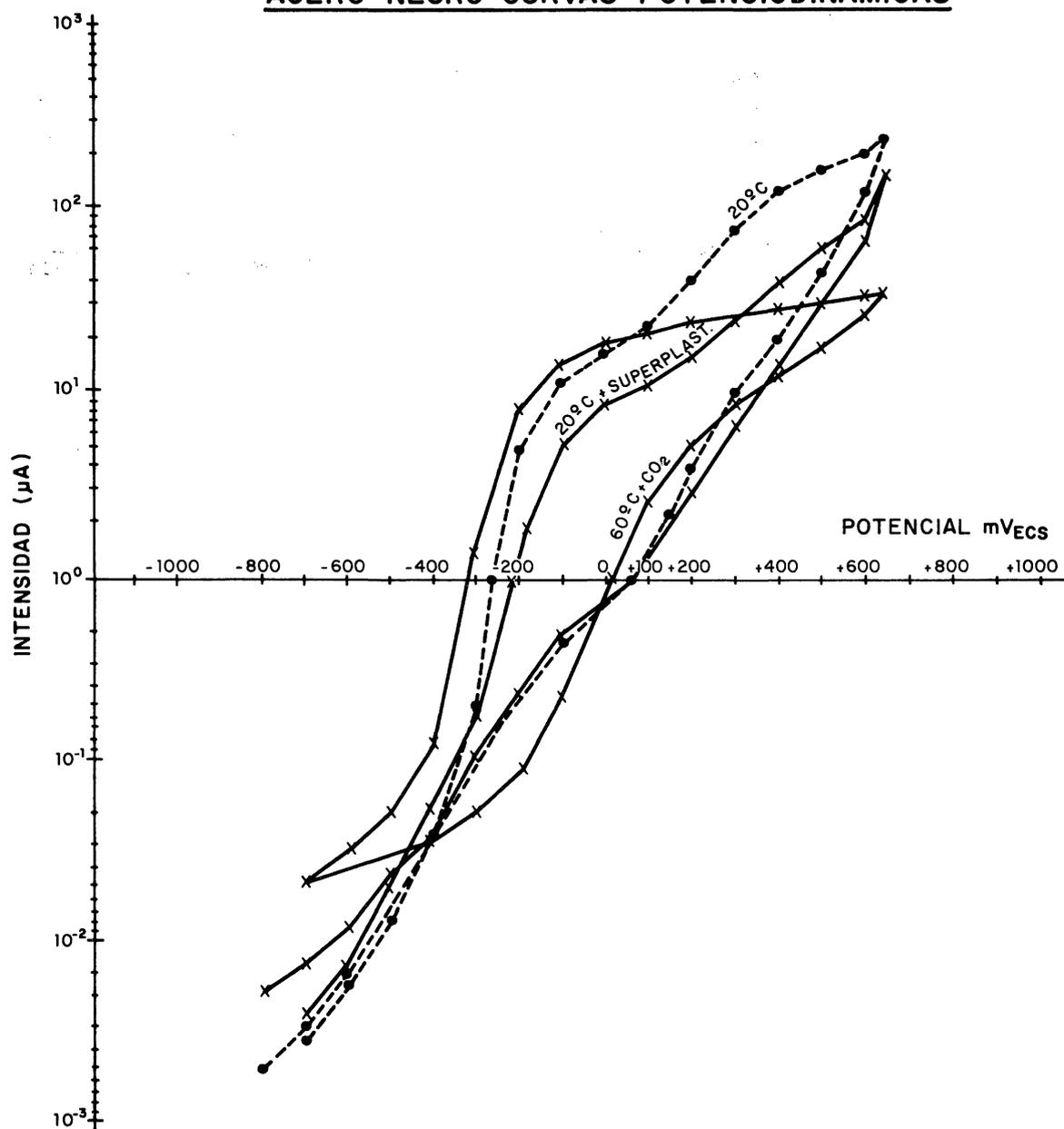


Fig. 2.—Curvas potenciodinámicas (2 mV/sg) de redondos de acero sin proteger embebidos en mortero de cemento aluminoso.

Las variaciones máximas en los valores de la resistencia óhmica, R_{oh} , no superan el intervalo de un ciclo logarítmico, siendo todos ellos muy próximos entre sí. Es evidente que en todos los casos el superplastificante hace disminuir la resistencia óhmica, mientras que la carbonatación la hace aumentar. La temperatura de curado no parece tener una influencia clara en los valores de R_{oh} .

Cabe destacar la resistencia óhmica mínima en el caso de las probetas conservadas en agua de mar, sin duda debido a su elevada conductividad. En este caso los valores gravimétricos y electroquímicos de pérdida de peso coinciden muy aceptablemente.

III.4.2. Variación de la I_{corr} con el tiempo

Cómo ya se mencionó en el apartado anterior, la caída óhmica que se produce durante

la medida, ocasionó valores de la I_{corr} muy inferiores a los que se deducían de las pérdidas gravimétricas, por lo que a partir de estos últimos valores se calculó, en cada caso, un factor de equivalencia, por el que se han multiplicado los datos electroquímicos para ajustarlos a las pérdidas de peso reales. El valor de este factor, el de la resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia en el momento de rotura de la probeta y el de la pérdida gravimétrica para cada mortero, se han indicado al pie de cada figura.

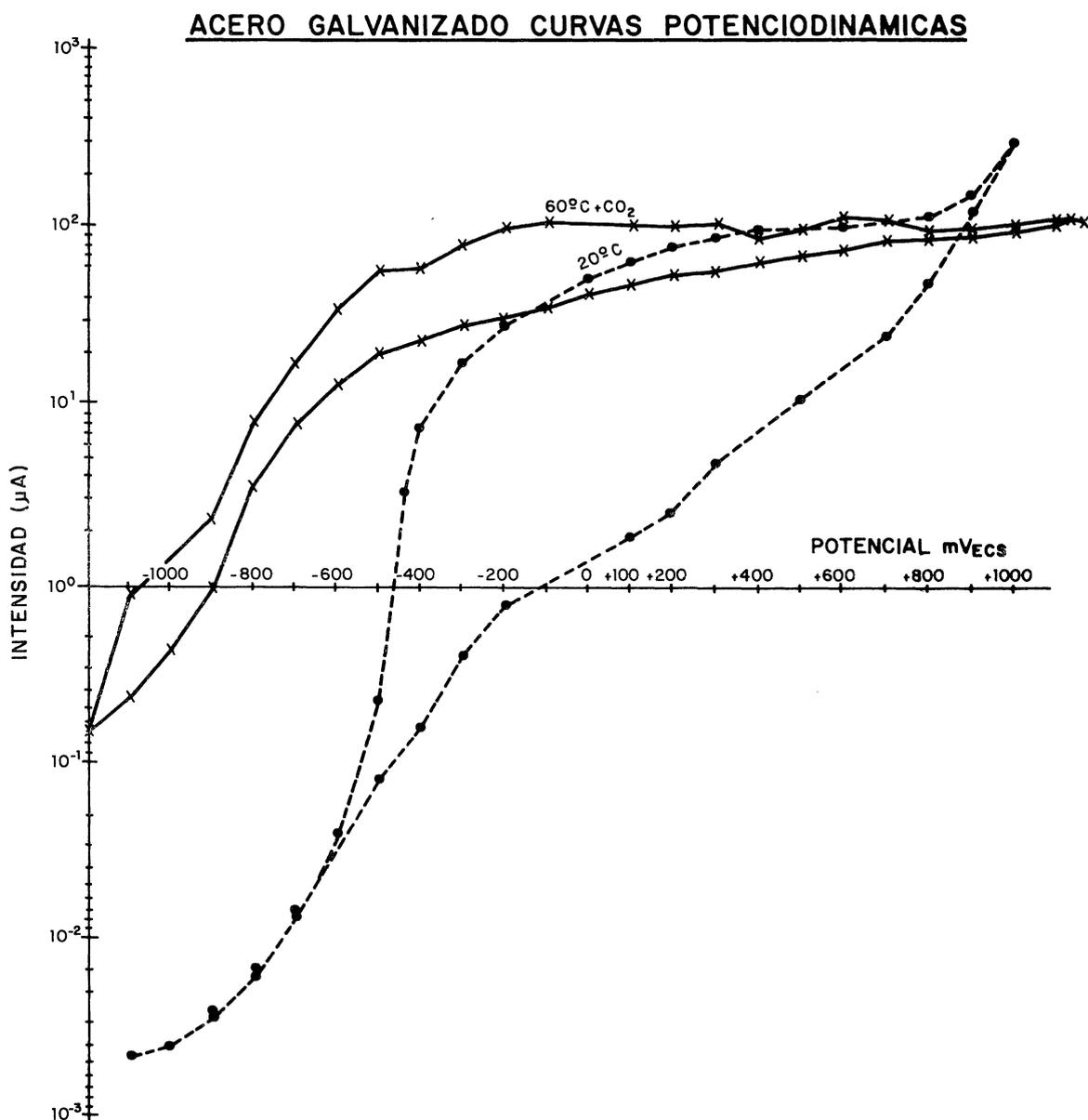


Fig. 3.—Curvas potenciodinámicas (2 mV/sg) de redondos de acero galvanizado embebidos en mortero de cemento aluminoso.

Serie A

En la figura 5 se han representado la evolución de la I_{corr} y E_{corr} de las probetas de la serie A_1 (20°C y a los 671 días 40°C) tanto de los aceros sin proteger como galvanizados.

Durante la primera semana de curado, los valores de I_{corr} inferiores a $0,1 \mu A/cm^2$ indi-

can una pasivación rápida de ambos tipos de acero. La inmersión parcial de las probetas en agua supone un aumento de las intensidades de corrosión, más notable para el caso del acero galvanizado, si bien los valores medidos de I_{corr} siguen indicando que la velocidad de disolución del metal es muy lenta.

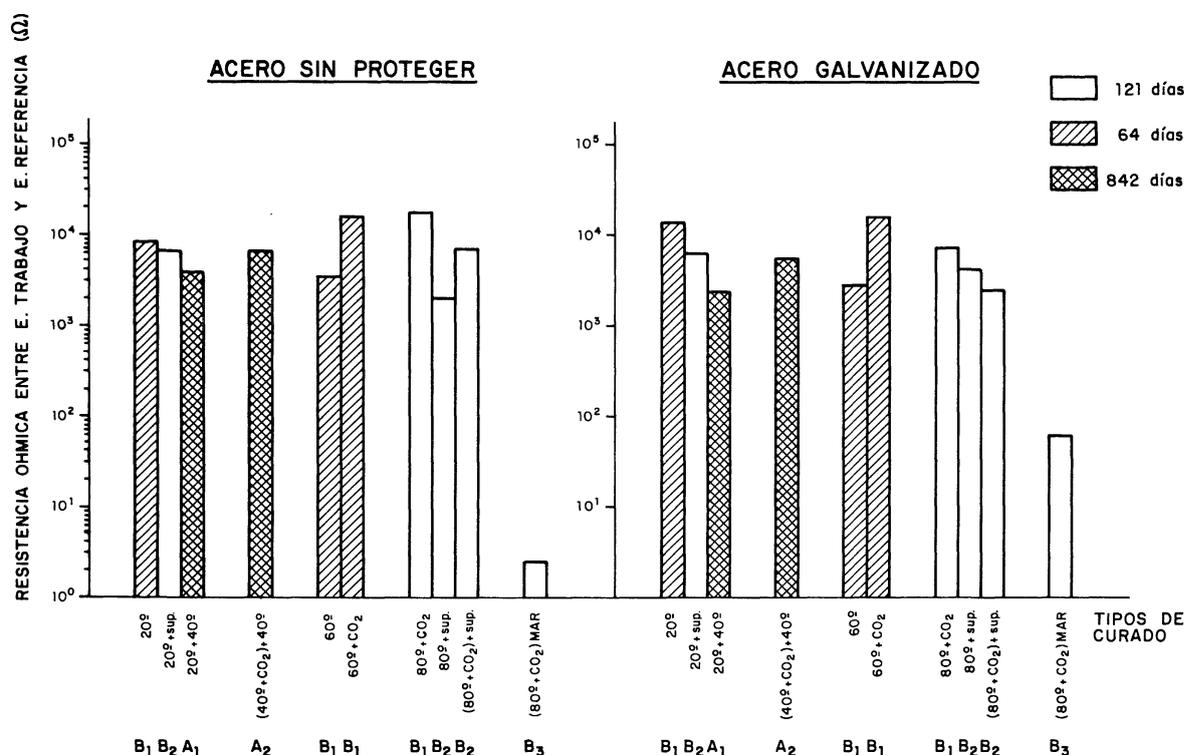


Fig. 4.—Resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia compensada instrumentalmente, en función de la edad y de los tipos de curado.

La situación cambia al someter el mortero a temperaturas de 40°C en ambiente muy húmedo (condiciones de inmersión parcial), detectándose un aumento notable de las I_{corr} (más elevado para el acero sin proteger) con grandes oscilaciones que también se presentan en los valores de E_{corr} . Estas oscilaciones han sido interpretadas como el resultado de la transformación paulatina de las partículas de pasta de cemento directamente en contacto con la armadura, que provocan diferentes velocidades de disolución del metal. Una I_{corr} estable se alcanzaría cuando toda la pasta de cemento en contacto con el redondo se hubiera transformado en carbonatos e hidróxido de aluminio.

En la figura 6 se han representado las mismas variables para los redondos embebidos en mortero curado según el tratamiento A₂ (20°C durante 24 horas, 40°C durante 6 días y 6 días de carbonatación. A los 671 días 40°C).

En los valores de la I_{corr} y del E_{corr} se evidencia claramente el efecto de la carbonatación acelerada realizada a los 7 días de vida de la probeta, que supone un descenso brusco de la I_{corr} (la carbonatación se efectúa a 20°C y 50 % HR), que vuelve a aumentar de valor al introducir el mortero en agua.

Los valores de I_{corr} y E_{corr} , desde el día décimo hasta que se someten las probetas a la temperatura de 40°C, son similares a los de las probetas curadas a 20°C (Serie A₁) para el acero galvanizado, y algo superiores para el acero sin proteger. En ambos casos los valores indican una velocidad de corrosión muy baja.

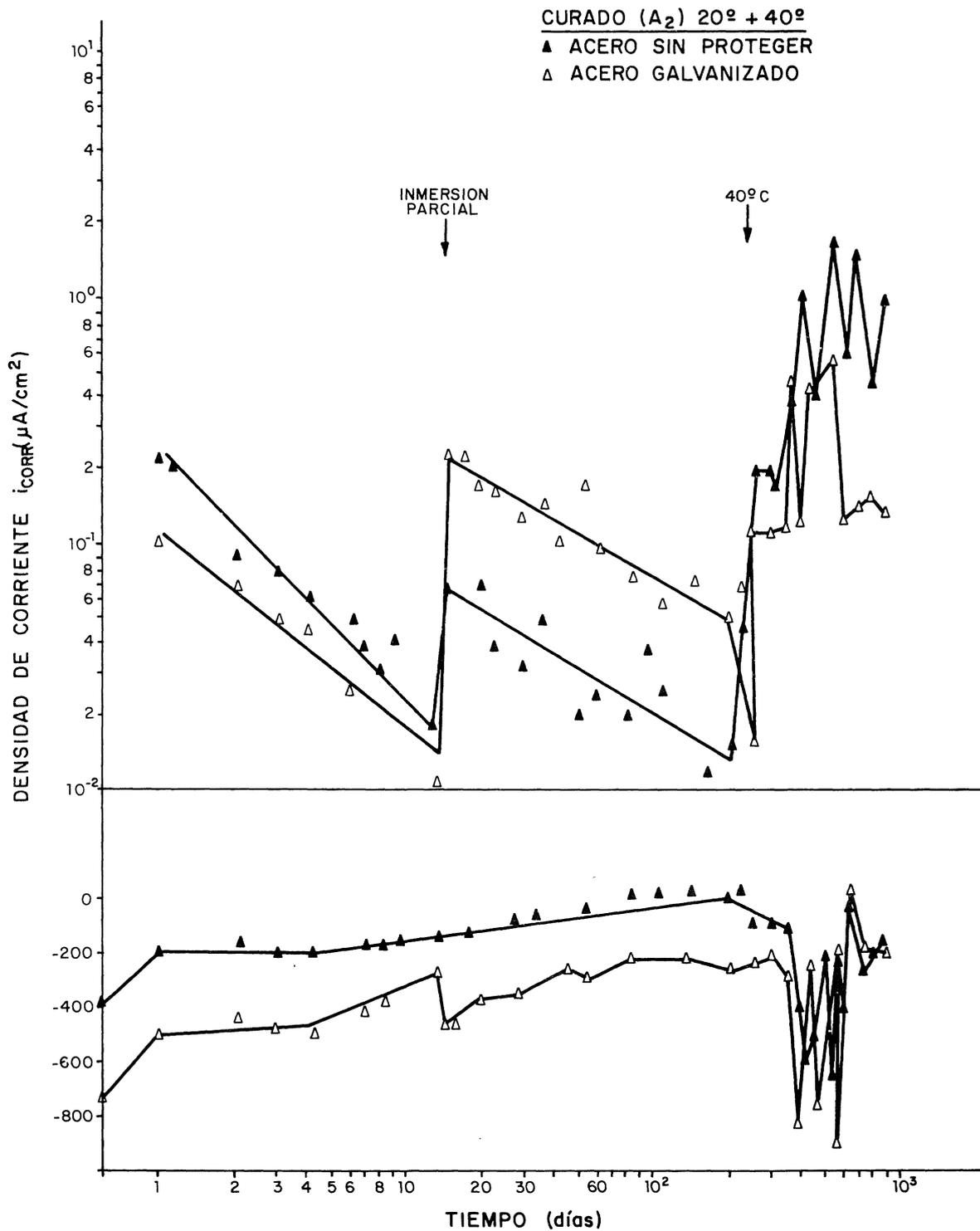


Fig. 5.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado A₁.

	Acero sin proteger	Acero galvanizado
$\Delta_{p_{grav}}$	= 10 mg/cm ²	= 3,2 mg/cm ²
f_{eq}	= 2	= 1
R_{Ω} 842 días	= 3,62 × 10 ³	= 2,69 × 10 ³

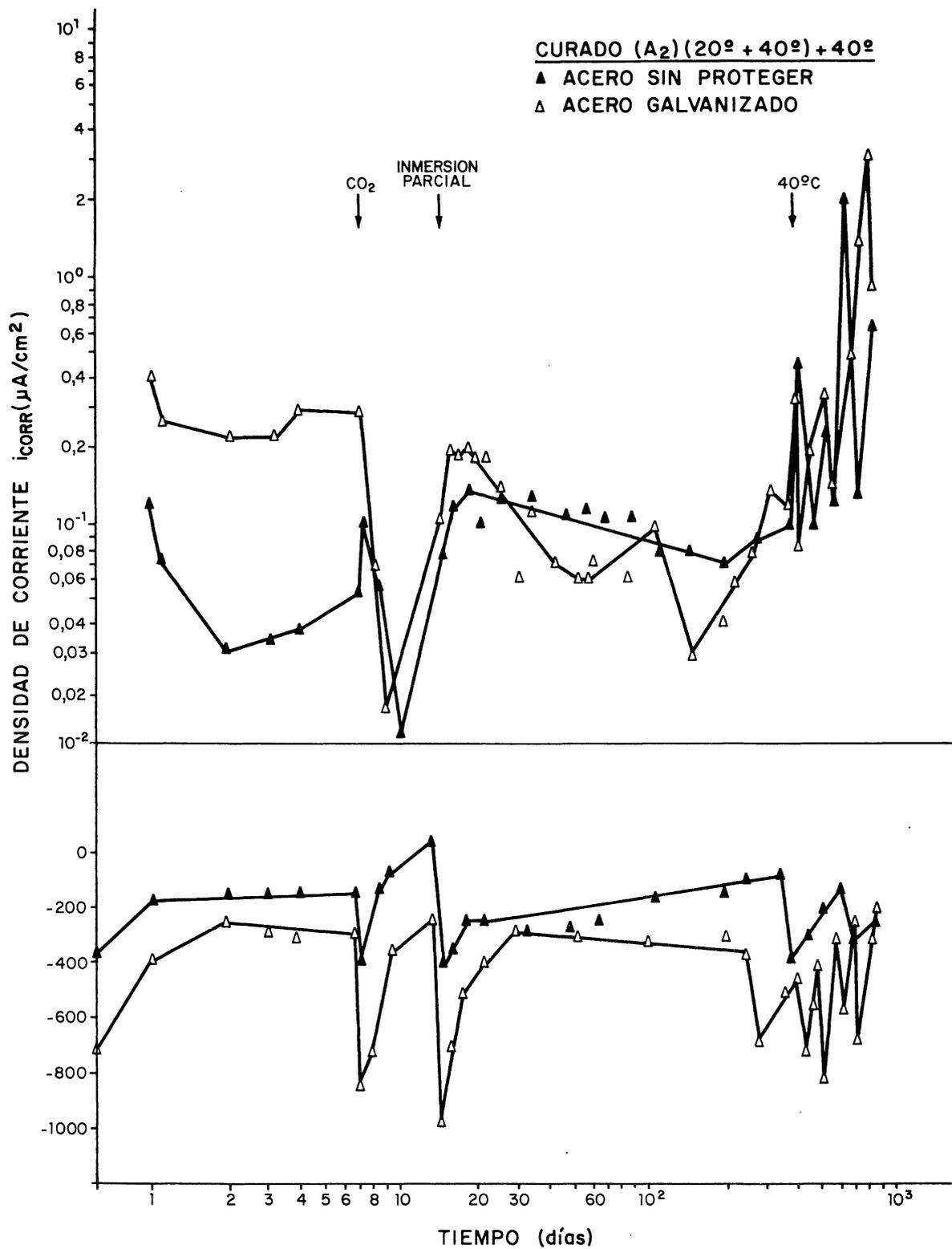


Fig. 6.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado A₂.

	Acero sin proteger	Acero galvanizado
Δp_{grav}	= 5,7 mg/cm ²	= 10,1 mg/cm ²
f_{eq}	= 1	= 2
R_{Ω} 842 días	= $6,01 \times 10^3$	= $5,04 \times 10^3$

Al someter las probetas a temperaturas de 40°C y humedad, aparecen unas oscilaciones notables de las variables medidas, al igual que para el caso de las probetas de la serie A₁, lo que se ha interpretado igualmente como indicativo de que la pasta de cemento en contacto con la armadura no se había transformado completamente, transformación que se efectúa en estas condiciones de forma lenta y da lugar a las oscilaciones detectadas.

En resumen, del estudio de estas series de probetas, que permiten seguir los efectos de una transformación lenta y paulatina desde el aluminato cálcico hidratado hexagonal, CAH₁₀, hasta que la pasta está constituida en su mayor parte por carbonatos e hidróxidos de aluminio, puede deducirse que el galvanizado del acero no supone una mejora sustancial del comportamiento frente a la corrosión, ya que las velocidades de corrosión del acero galvanizado en todos los momentos del ensayo son del mismo orden que las del acero sin proteger.

Serie B

En las figuras 7 y 8 se representan las I_{corr} frente al tiempo (días) así como los potenciales de corrosión para los aceros de la serie B₁, tanto sin proteger como galvanizados, embebidos en probetas curadas a 20°C sin adición de superplastificante al agua de amasado (fig. 7) y con ella (fig. 8). Es de destacar la disminución de la I_{corr} en el caso del acero sin proteger por efecto del aditivo, así como el efecto contrario sufrido por el acero galvanizado.

Las oscilaciones observadas en los primeros 20 días de vida son debidas al efecto que provoca la inmersión parcial del mortero.

Las figuras 9 y 10 muestran las mismas variables que en las dos figuras anteriores para el caso de las probetas de la serie B₁, con curado a 60°C, con carbonatación a la misma temperatura (fig. 10) y sin ella (fig. 9) para los dos tipos de acero.

En ellas puede observarse cómo el tratamiento térmico a 60°C durante el curado acelerado del mortero, no modifica apreciablemente los valores de I_{corr} con respecto del de 20°C.

En cambio, con la carbonatación, en el caso del acero sin proteger, se produce un aumento de I_{corr} , mientras que en el acero galvanizado, la adición de CO₂ produce una disminución de la misma.

Las oscilaciones iniciales son también debidas al efecto de la inmersión parcial del mortero, y a la carbonatación del mismo cuando ésta se efectúa.

En las figuras 11 y 12 aparecen representados los I_{corr} y E_{corr} con respecto al tiempo, correspondientes a las probetas de la serie B₂ sometidas durante su curado a un tratamiento térmico de 80°C y en cuya fabricación se añadió superplastificante al agua de amasado.

De nuevo, se pone de manifiesto el efecto nocivo de la carbonatación sobre la I_{corr} del acero sin proteger, provocando un aumento de la misma variable así como una disminución de tal intensidad en el caso del acero galvanizado, al igual que ocurría en el curado a 60°C.

Los valores de I_{corr} resultan notablemente más elevados que cuando el curado se efectúa a 60°C.

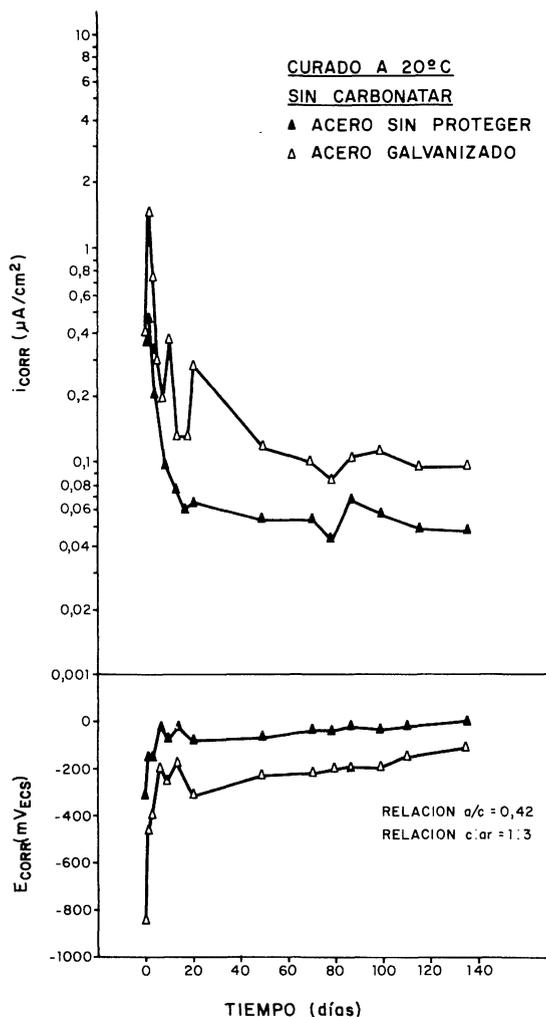


Fig. 7.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado B_1 .

Acero sin proteger		Acero galvanizado	
Δ_p grav	= 0,25 mg/cm ²	= 0,67 mg/cm ²	
f_{eq}	= 3	= 6	
R_{Ω} 135 días	= $8,4 \times 10^3$	R_{Ω} 135 días	= $10,1 \times 10^3$

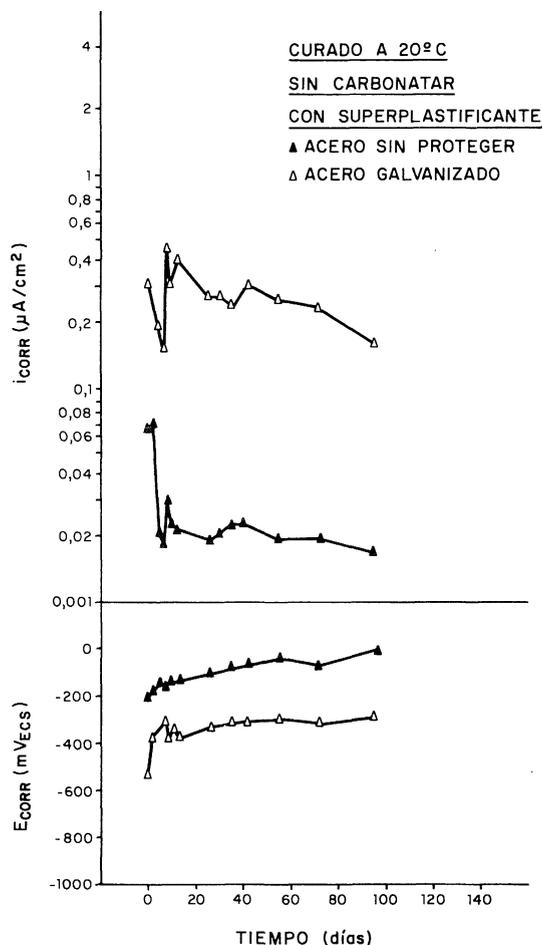


Fig. 8.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado B_2 .

Acero sin proteger		Acero galvanizado	
Δ_p grav	= 0,015 mg/cm ²	α^2	= 0,98 mg/cm ²
f_{eq}	= 1	= 3	
R_{Ω} 135 días	= $6,7 \times 10^3$	= $5,9 \times 10^3$	

La figura 13 recoge los datos obtenidos para aceros sin proteger y galvanizados, correspondientes a la serie B_3 , embebidos en probetas de mortero de cemento aluminoso muy porosas, curadas a 80°C y carbonatadas, y posteriormente sumergidas en agua de mar. Es de destacar la correlación en este caso entre los valores de pérdidas de peso electroquímicas y gravimétricas, como ya dijimos anteriormente, debido a la elevada conductividad del electrólito.

Al finalizar el ensayo, el mortero de las probetas conservadas en agua de mar se molió y homogeneizó. Los cloruros se determinaron por el método de Mohr y los resultados obtenidos se detallan en la tabla IV.

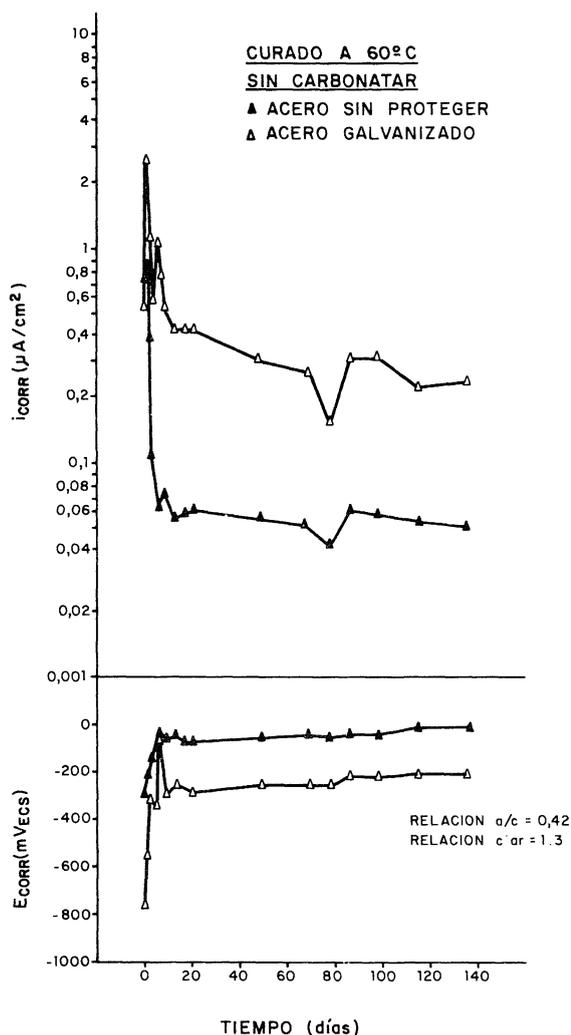


Fig. 9.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado B_1 .

Acero sin proteger		Acero galvanizado	
Δ_p grav	= 0,3 mg/cm ²	= 1,06 mg/cm ²	
f_{eq}	= 3	= 6	
R_{Ω} 135 días	= $3,4 \times 10^3$	= $2,9 \times 10^3$	

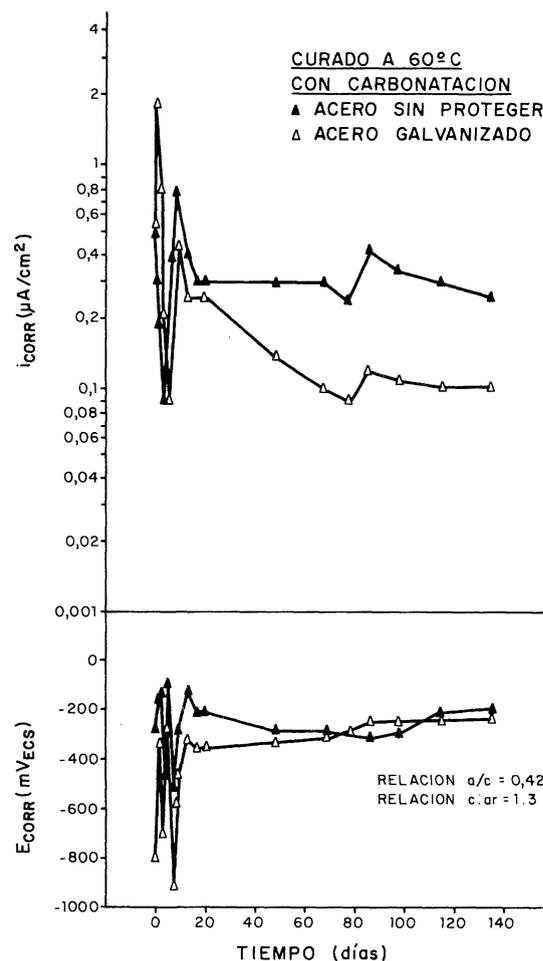


Fig. 10.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado B_1 .

Acero sin proteger		Acero galvanizado	
Δ_p grav	= 1,04 mg/cm ²	= 0,75 mg/cm ²	
f_{eq}	= 3	= 6	
R_{Ω} 135 días	= $11,4 \times 10^3$	= $11,5 \times 10^3$	

TABLA IV

Tipo de acero	% Cl ⁻ /mortero	% Cl ⁻ /peso cemento
Sin proteger	0,28	1,96
Galvanizado	0,319	2,26

Puede observarse que la I_{corr} durante el curado es relativamente moderada y aumenta notablemente al ser introducido el mortero en el agua de mar, alcanzando luego un valor prácticamente estable. Los E_{corr} presentan unas variaciones similares a los de la

I_{corr} , y se sitúan en valores bastante más catódicos de los habituales en el acero en estado activo debido, muy probablemente, al acceso más dificultado del O_2 hasta la armadura.

Debido a la elevada porosidad del mortero, los cloruros deben llegar muy rápidamente hasta la armadura provocando los elevados valores de I_{corr} que se han detectado.

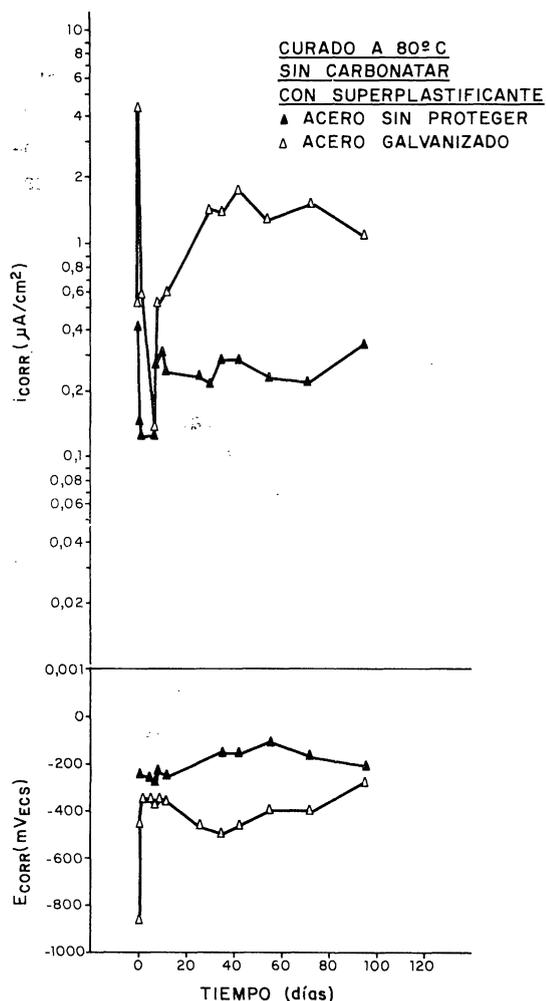


Fig. 11.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado B_2 .

Acero sin proteger		Acero galvanizado	
Δ_p grav	= 0,95 mg/cm ²	= 4,49 mg/cm ²	
f_{eq}	= 3	= 4	
R Ω 95 días	= $1,97 \times 10^3$	= $3,31 \times 10^3$	

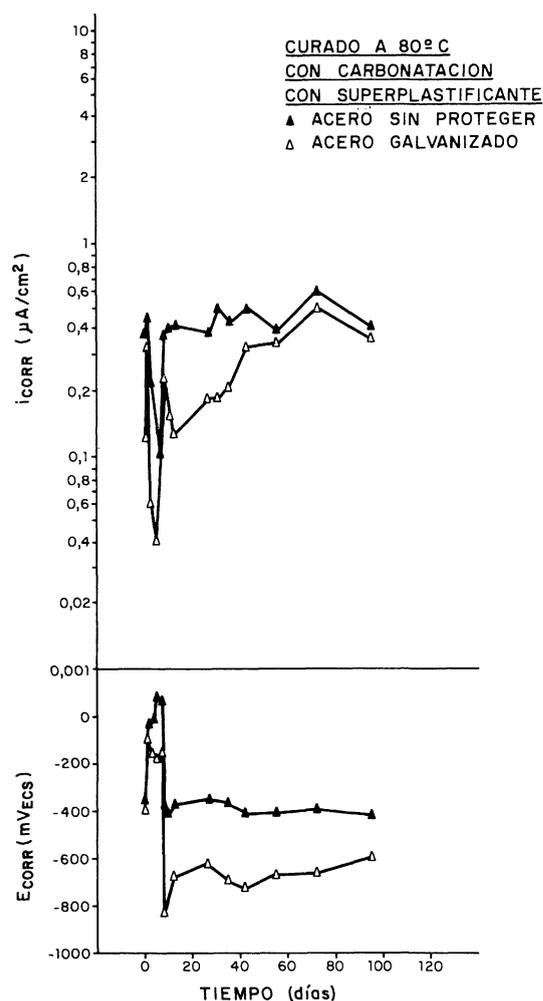


Fig. 12.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado B_2 .

Acero sin proteger		Acero galvanizado	
Δ_p grav	= 1,59 mg/cm ²	= 1,39 mg/cm ²	
f_{eq}	= 3	= 4	
R Ω 95 días	= $7,26 \times 10^3$	= $2,7 \times 10^3$	

III.4.3. Pérdidas de peso gravimétricas totales

En la figura 14 se representan las pérdidas gravimétricas en (mg/cm² día) para todos los

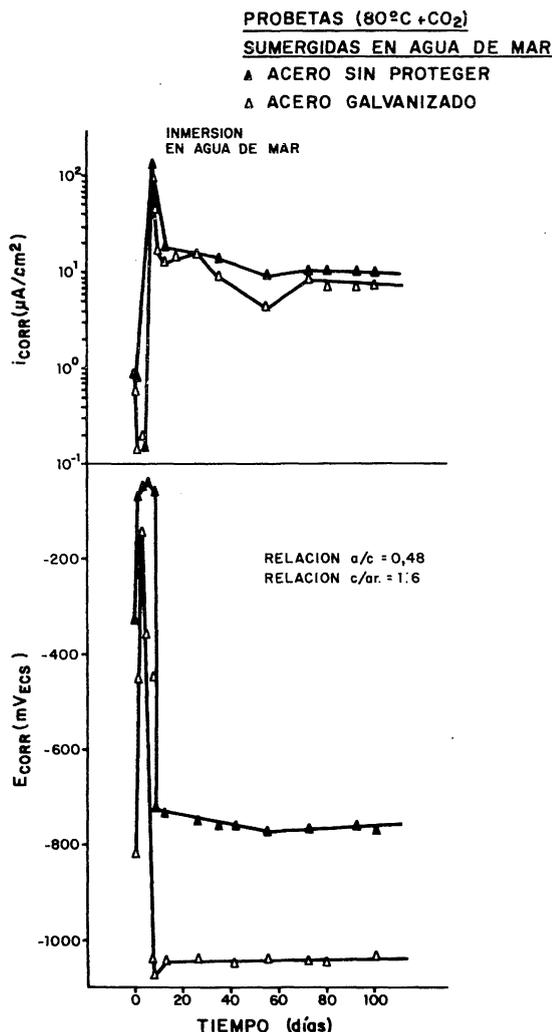


Fig. 13.—Variación de la I_{corr} y el E_{corr} con el tiempo de redondos de acero sin proteger y galvanizados embebidos en mortero sometido al tipo de curado B_3 y conservado en agua de mar artificial.

En el caso del acero galvanizado, para una temperatura de curado igual a 80°C, con adición de superplastificante durante el amasado, la carbonatación hace disminuir la corrosión.

DISCUSION

La medida de las velocidades de corrosión mediante la determinación de la R_p , ha permitido seguir la evolución sobre el acero de las diversas transformaciones de la pasta hidratada de cemento aluminoso, a pesar de la limitación mencionada del error introducido por la elevada resistividad del mortero de aluminoso.

Con el curado tradicional a 20°C de este cemento aluminoso, no se detecta una corrosión apreciable en el acero sin proteger, por lo que se puede deducir que si el aluminato hexagonal no se transforma, el acero se mantiene estable y pasivo.

Cuando la transformación del aluminato hexagonal al cúbico y su posterior carbonatación se efectúa de forma lenta (serie A), la velocidad de corrosión aumenta con valores oscilantes, de forma muy notable en el acero sin proteger. El galvanizado, después de un

tipos de curados realizados, tanto para el acero sin proteger como galvanizado.

Cada valor es media de cuatro redondos idénticos. Puede observarse que cuando la temperatura de curado pasa de 20° a 60°C no hay un aumento sustancial del ataque, que si es mucho más notable cuando ésta pasa de 60° a 80°C.

En el caso del acero galvanizado es de destacar una disminución de la corrosión por efecto de la carbonatación para una misma temperatura, mientras que en el acero sin proteger, la carbonatación provoca un aumento de ésta.

En cuanto a la adición de un superplastificante, puede observarse que a 20°C provoca una disminución de la corrosión, muy notable en el acero sin proteger, mientras que a esta misma temperatura, el galvanizado experimenta un aumento de la misma.

A la temperatura de 80°C se observa en el caso del acero sin proteger una pérdida de peso inferior cuando se añade superplastificante en el caso del curado con CO₂ (80°C + CO₂ + sup.) que el mismo curado sin la adición del superplastificante y tal pérdida de peso es aún inferior en el caso del curado (80°C + superpl.), lo que pone de manifiesto el efecto beneficioso de tal aditivo para este tipo de acero.

aumento inicial de su I_{corr} se estabiliza en valores menos peligrosos.

De estos resultados y de los de pérdida de peso gravimétrica, puede deducirse que si se fabrica mortero con cemento aluminoso y no se estabiliza con un curado acelerado, parece más apropiado el empleo de armaduras galvanizadas que de acero sin proteger, ante el riesgo de una eventual degradación de la pasta.

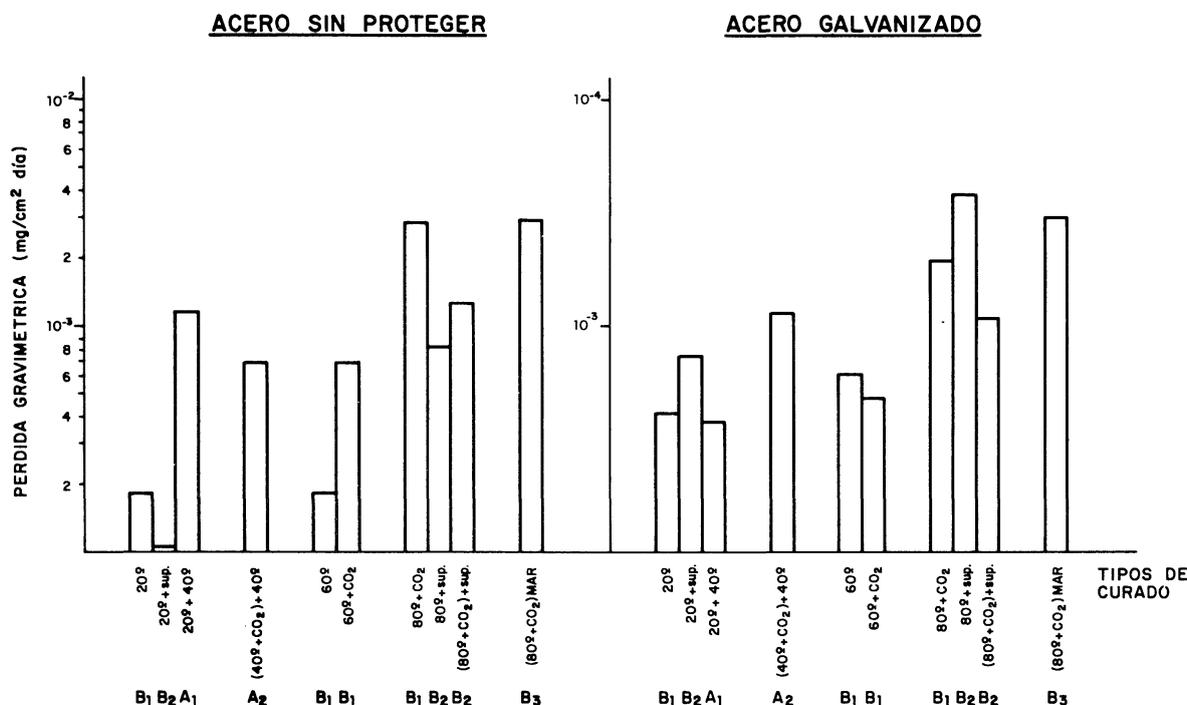


Fig. 14.—Pérdidas gravimétricas en $\text{mg/cm}^2 \times \text{día}$ de los redondos de acero sin proteger y galvanizados, en función de los diversos tipos de curado ensayados.

Cuando la pasta de aluminoso se estabiliza mediante un curado (hidratación y carbonatación) acelerado (serie B) entonces el galvanizado del acero no supone una mejora sustancial del comportamiento frente a la corrosión, por lo que en este caso es necesario pensar en otros métodos de protección que permitan asegurar la pasividad de los redondos en el tiempo.

En el caso de este tipo de curado el aumento de la temperatura de curado de 20°C a 60°C, en las edades mínimas de formación de la serie B, no supone de una forma general un aumento notable en las corrosiones observadas. Sin embargo el paso de 60°C a 80°C sí que implica una acentuación notable del ataque.

La carbonatación, ejerce un efecto perjudicial en el caso del acero sin protección y claramente favorable en el acero galvanizado.

La adición al mortero de superplastificante provoca una disminución de la corrosión, en el acero negro, a las temperaturas ensayadas.

Llama la atención en el acero galvanizado la menor pérdida de peso que se detecta en el caso de (80°C + CO₂ + superplastificante) comparado con el (80°C + CO₂) y con el (80°C + superplastificante).

Finalmente se quiere resaltar el efecto que el superfluidificante produce en el sentido de reducir la corrosión en el caso de acero negro curado a 20°C. Tal adición provoca una pérdida de peso de 0,15 mg/cm², que es la menor detectada en los presentes ensayos.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. Vázquez Moreno del IETCC, la colaboración prestada en el presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GEORGE, C. M.: "Emploi du beton de ciment alumineux dans la construction". Revue des Mat. de Const., 701, abril 1976, pág. 201.
- (2) COTTIN, B.; REIF, P.: "Paramètres physiques réquisant les propriétés mécaniques des pâtes pures de liants alumineux", Revue des Mater. de Const. n.º 661, 293-305, 1970.
- (3) NAUMANN, J. et BAUMEL, H.: "Rupture par absorption d'hydrogene d'armatures precontraites de beton de ciment alumineux". Archir fur das Einsenhnutzenweser, 1961, 2, págs. 89-94.
- (4) RHEM, D.: "Dommages observés sur des structures de beton precontrait préparé avec du ciment alumineux fondu". Betonstein-Zeitung, 1963, 12, págs. 651-661.
- (5) NEVILLE, A. M.: "A study of deterioration of structural concrete made with high-alumina cement". Proc. Inst. Civ. Ingrs., 25, 287-324, Jul. 1963.
- (6) STIGLIT, P.: "Utilisation du ciment alumineux dans la construction. Le problème des alterations résolu". Silicates Industriels, 93-99, Abril 1972.
- (7) TEYCHENNE, D. D.: "Long-term research into the characteristics of high alumina cement concrete", Magazine of Concrete Research, 27, n.º 21, 78-102, June 1975.
- (8) LEHMANN, H.; LEERS, K. J.: Tonind-Ztg. Keram. Rdsh, 87, 29, 1963.
- (9) WELLS, L. S.; CARLSON, E. T.: "Journal of Research of the NBS, Vol. 57, n.º 6, pp. 335, Dec. 1956.
- (10) LEA, F. M.: "The Chemistry of cement and concrete", Third Edit. Edward Arnold, Lim. London.
- (11) MEHTA, P. K.: "Retgression in the hydraulic strength of calcium aluminate cement structure", Mineral Processing, 16-19 November 1963.
- (12) LAFUMA, M.: "Les aluminates de calcium dans le ciment alumineux et le ciment portland", Madrid, Mayo 1964.
- (13) ALEGRE, R.: "Etude des effets sur les ciments alumineux hydratés de la transformation de CaO. Al₂O₃.10 H₂O dans l'action de la température", Revue des Mat. de Const., n.º 630, 101-108, 1968.
- (14) Ministère de la Construction, France. Circulaire n. 70-31, 5 Mars 1970.
- (15) Report of a Comitee on the use of High Alumina Cement in Structural Engineering. Institute of Structural Engineers, August, 1964.
- (16) British Code of Practice CP-116, Section 7, pp. 125-135.
- (17) Department of the Enviornment, Building and Building, Second Amendment to the Building Regulations - Proposed BRA/938/3, 9th August, 1974, Statutory Instument N.º 1944, made 22nd November 1974, laid before Paliament 9 th December 1974, put into operation 31st January 1975, pp. 44.
- (18) Comité Européen du Béton, International Recomendations for the Design and Construction of Concrete Structures, 80, June 1970.
- (19) EH-80 Instrucción para el Proyecto y ejecución en obras de hormigón armado. M.O.P.U., 1980, Comisión Permanente del Hormigón.
- (20) EP-77 Instrucción para el proyecto y ejecución en obras de hormigón pretensado. M.O.P., 1977, Comisión Permanente del Hormigón.
- (21) VAZQUEZ, T.; TRIVIÑO, F.; RUIZ DE GAUNA, A.: "Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo", Monografía del I.E.T.c.c. n.º 334, Julio 1976, Madrid.
- (22) PEREZ MENDEZ, M.: "Aspectos físicos-químicos y estabilización de los aluminatos cálcicos resultantes de la hidratación del cemento aluminoso" - Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Mayo 1981.
- (23) ANDRADE, C.: "Nueva Técnica Electroquímica de la corrosión de Armaduras en Hormigones Armados y Pretensados - Empleo de aditivos inhibidores como método de protección", Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Julio 1973.
- (24) ANDRADE, C.; GONZALEZ, J. A.: Werkstoffe Korros; 1978, 29, 515.