

# Aplicación de la técnica Mössbauer para el estudio de la corrosión en concretos OPC

## Using the Mössbauer technique in the study of corrosion in OPC concrete

WILLIAM APERADOR (W. APERADOR)<sup>1</sup>, HERNÁN GARCÍA TRIANA (H. GARCÍA)<sup>3</sup>, JESÚS TABARES (J. A. TABARES)<sup>3</sup>, RUBY MEJÍA DE GUTIÉRREZ (R. MEJÍA DE GUTIÉRREZ)<sup>2</sup>

1. Escuela Colombiana de Ingeniería, Grupo Ingeniería de Materiales, Bogotá.

2. Universidad del Valle, Grupo de Materiales Compuestos, Cali.

3. Universidad del Valle, Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase, Departamento de Física, Cali.

william.aperador@escuelaing.edu.co

Recibido: 23/03/09 Revisado: 11/04/09 Aceptado: 12/05/09

Disponible en <http://www.escuelaing.edu.co/revista.htm>

### Resumen

En este trabajo se utilizó la técnica de espectrometría Mössbauer para estudiar el desempeño de un acero estructural embebido en un concreto tipo pórtland expuesto al proceso de carbonatación acelerada (3% CO<sub>2</sub>, 65% humedad relativa (HR) y 25 °C temperatura) y condiciones de laboratorio (0,03% CO<sub>2</sub>, 65% humedad relativa (HR) y 25 °C temperatura). Se identificaron y cuantificaron óxidos de hierro, los cuales fueron magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), wuestita (FeO) y goethita (α-FeOOH). Se puede observar que el proceso de carbonatación acelerada genera un aumento en la cuantificación de estos óxidos.

**Palabras claves:** corrosión, Mössbauer, carbonatación, OPC.

### Abstract

In this research, Mössbauer spectrometry was used to study the performance of steel bars embedded in an Ordinary Portland Cement (OPC) concrete exposed to an accelerated carbonation chamber (3% CO<sub>2</sub>, 65% relative humidity (RH) and 25 °C in a laboratory environment (0.03% CO<sub>2</sub>, 65% RH, and 25 °C). We characterized the corrosion products generated at the steel/concrete interface. The main compounds were magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), wuestite (FeO), and goethite (α-FeO(OH)). The accelerated carbonation process increases the quantification of these oxides.

**Keywords:** corrosion, Mössbauer spectrometry, carbonation, OPC.

## INTRODUCCIÓN

El acero embebido en un concreto de buena calidad es protegido del ambiente atmosférico por la alta alcalinidad de la solución del poro ( $\text{pH} > 12,5$ ) el cual, en presencia del oxígeno, pasiva el acero. La protección puede perderse debido a la neutralización de la solución del poro, proceso mejor conocido como carbonatación. La carbonatación del concreto es el resultado de la reacción de los componentes hidratados del cemento con el  $\text{CO}_2$  atmosférico. Como consecuencia de esta reacción, se reduce el pH de la solución del poro del concreto ( $\text{pH} \approx 8$ ), desarrollándose una corrosión uniforme en el acero de refuerzo [1-2]. La prevención y detección del deterioro de infraestructuras de concreto es uno de los mayores retos. Se han usado varias técnicas cuantitativas no destructivas, basadas en métodos electroquímicos, para medir la velocidad de corrosión y así detectar la corrosión previamente.

El seguimiento y la evaluación de la resistencia a la corrosión de los puentes y otras estructuras de acero han sido muy limitados en los últimos años. Se considera que la corrosión ha causado graves problemas de deterioro que se están evidenciando en puentes de concreto con menos de 25 años de vida útil y que tienen embebido acero; estos problemas han sido resultado de la falta de conocimiento de la aplicación de los aceros estructurales con recubrimiento y sin él. Conforme a las directrices de la American Society for Testing and Materials (ASTM) y la Organización Internacional de Normalización (ISO), es común efectuar evaluaciones de la corrosión del acero mediante la exposición de cupones de acero en sitios expuestos al medio ambiente, haciéndoles un seguimiento generalmente por períodos de hasta 30 años [3].

La duración del acero en un entorno determinado se calcula midiendo su velocidad de corrosión o pérdida de masa después de la exposición. La velocidad de corrosión se mide en función de las condiciones ambientales y las reacciones químicas que se presentan sobre la superficie del acero, pero los datos no proporcionan información sobre los óxidos o de la química de las capas de corrosión que se forman en el acero. Sin embargo, la identificación de los óxidos, así como la fracción de cada uno de los productos de corrosión, es importante para una mejor comprensión de los procesos de corrosión [4].

Para entender cómo las condiciones de exposición en un ambiente agresivo controlan la formación de productos de corrosión, y el rol de algunos de estos óxidos en la protección del acero a través de resistencia a la corrosión, es necesario hacer un análisis completo de la composición química y la fase de los recubrimientos. La difracción de rayos X (DRX) ha sido el método más popular para la identificación de los óxidos en el acero, pero sólo con una cuidadosa calibración de difracción de rayos X se puede usar para determinar la cantidad de cada compuesto de óxido de los productos de corrosión. Durante la última década, la aplicación de la espectroscopia Mössbauer al estudio de la corrosión atmosférica de los aceros estructurales ha demostrado que la difracción de rayos X con frecuencia proporciona una identificación muy errónea de la composición del óxido formado en la intemperie y aceros al carbono. Un ejemplo común es la identificación por separado de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Debido a que los óxidos tienen estructura cúbica y parámetros de red casi idénticos a temperatura ambiente, dificulta la caracterización de estos óxidos por difracción de rayos X [5]. No obstante, las propiedades magnéticas y eléctricas de los óxidos son muy diferentes, lo que permite a la espectroscopia Mössbauer identificar cada uno por separado. Por tanto, tal espectroscopia ha sido invaluable en la identificación de magnetita y maghemita, además de que proporciona información relativa a la concentración de impurezas y las condiciones de exposición en que se formaron.

El objetivo de este trabajo es utilizar la espectroscopia Mössbauer como una técnica analítica para la investigación de los productos de corrosión generados en el proceso de carbonatación del concreto tipo pórtland.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el estudio de la corrosión en estos materiales se utilizó concreto fabricado con cemento pórtland tipo I (OPC), de uso común en construcción y sin ningún aditivo. La fabricación de la mezcla de concreto contenía una dosificación de material cementante de  $300 \text{ kg/m}^3$ . Se supuso que la relación agua/cemento fue de 0,5 con el fin de obtener un asentamiento adecuado (70 a 100 mm).

El tipo, composición y tamaño de los agregados finos y gruesos fueron los mismos para el concreto OPC. Correspondían a una grava con tamaño máximo de 19 mm, gravedad específica de 0,00294 kg/cm<sup>3</sup>, masa unitaria compacta de 1,86 kg/cm<sup>3</sup>, masa unitaria suelta de 1,70 kg/cm<sup>3</sup> y absorción de 1,3%. Una arena con superficie específica de 0,0247 kg/cm<sup>3</sup>, masa unitaria compacta de 1,67 kg/cm<sup>3</sup>, masa unitaria suelta de 1,58 kg/cm<sup>3</sup> y absorción de 2,9%. Finalmente, para el fraguado las mezclas con cemento pórtland fueron curadas bajo agua, con humedad relativa de 100% y una temperatura constante de 20 °C [6].

Con el propósito de estudiar en diversas condiciones el fenómeno de la corrosión del acero embebido en los concretos, el proceso para la medición del avance de la corrosión por la inclusión de dióxido de carbono se hizo en una cámara de carbonatación a condiciones controladas (3% CO<sub>2</sub>, 65% humedad relativa y una temperatura de 25 °C). Para comparar los resultados obtenidos por la carbonatación se realizaron medidas a probetas expuestas al ambiente con las siguientes condiciones: 68% humedad relativa, 25 °C y 0,03% CO<sub>2</sub>.

La identificación de los productos de corrosión generados en la superficie de los aceros se realizó mediante difracción de rayos X (DRX). El arreglo experimental en difracción de rayos X corresponde a un goniómetro PW3050/60 ( $\theta/\theta$ ), manejado con un sistema XPERT-PRO y una radiación monocromática de Cu K $\alpha$  1,54 Å, operado a 40 kV y 40 mA en condiciones de temperatura de 25 °C. El barrido sobre la superficie se hizo 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 un segundo. Además, los espectros de Mössbauer se midieron mediante un arreglo típico de espectrometría Mössbauer de <sup>57</sup>Fe. Como fuente Mössbauer se utilizó una pastilla de <sup>57</sup>Co en una matriz de rodio, la cual decae radiactivamente a <sup>57</sup>Fe. Debido a que en el proceso radiactivo de la fuente de <sup>57</sup>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 espectroscopia Mössbauer de transmisión (EMT) [7].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis efectuado con DRX sobre la superficie del acero de refuerzo embebido en el concreto OPC permite apreciar la presencia de los óxidos e hidróxidos de hierro en todas las muestras analizadas (tanto para las muestras sometidas a carbonatación acelerada como en las evaluadas al ambiente natural). Otros componentes que aparecen en el análisis de DRX se atribuyen a los componentes propios del concreto y de los agregados. En la figura 1 se observan los difractogramas obtenidos para el acero embebido en el concreto basado en cemento pórtland. En el Opca se presentan algunas fases con mayor intensidad que las halladas con el OPCC, debido a la conformación de la capa de protección, la cual se genera a partir de óxidos y hidróxidos. Se pueden encontrar las siguientes fases presentes: SC: silicato de calcio, C: calcita, G: goethita, AN: andradita, MG: magnetita, W: wustita, L: lepidocrocite, HM: hematita y Q: cuarzo.

En la figura 2 se muestran los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras expuestas a carbonatación acelerada (OPCC) y exposición a ambiente (Opca). Para obtener el mejor ajuste de ambos espectros Mössbauer se utilizaron tres sextetos y dos dobletes, estudiados para ambos casos (OPCC y Opca). Dos de los sextetos se ajustaron con campos magnéticos hiperfinos de (Bf) 48,3 y 46,8 T, desdoblamientos cuadrupolares ( $\Delta$ ) de cero para ambas, y desvíos isoméricos ( $\delta$ ) de 0,17 y 0,57 mm/s, respectivamente,

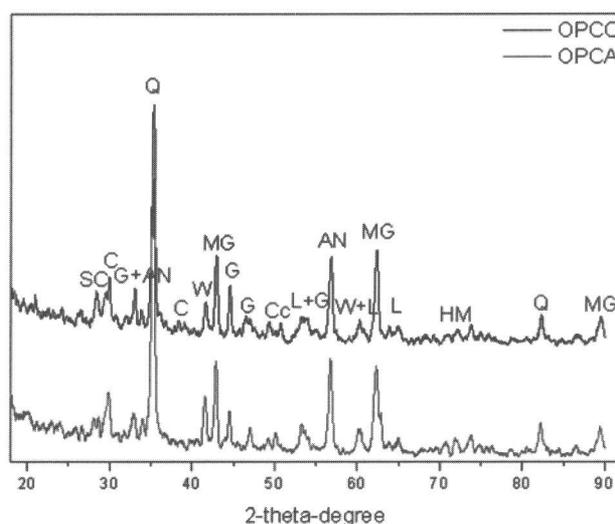


Figura 1. Espectros de DRX de las muestras OPCC y Opca.

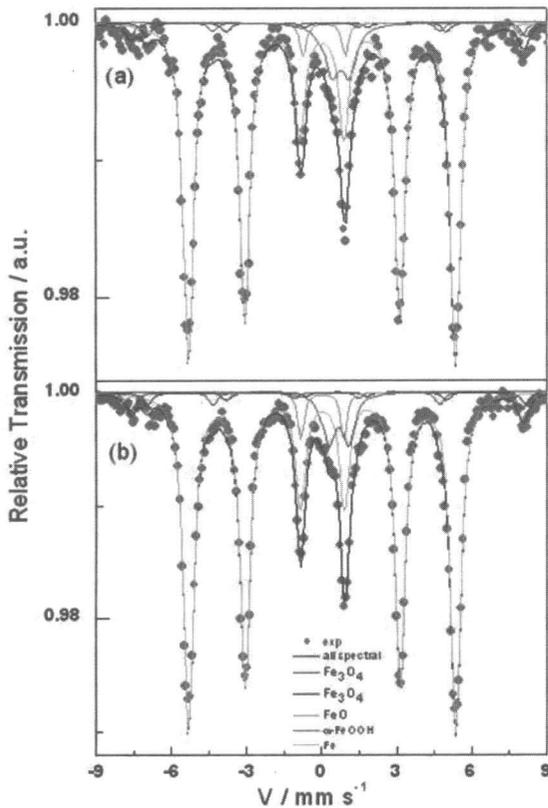


Figura 2. Espectro Mössbauer para la muestra OPC: a) exposición ambiente, b) carbonatación acelerada.

los cuales se atribuyen a una fase espinela de magnetita ( $Fe_{3-x}O_4$ ) [8-9]. Para el OPCC el otro sexteto se ajustó con parámetros,  $B_f = 32,9$  T,  $\Delta = -0,011$  mm/s y  $\delta = -0,00$  mm/s, que se atribuye a una fase de Fe. Para uno de los dobletes se encontró  $\Delta = 1,59$  mm/s y  $\delta = 0,09$  mm/s, correspondiente a la presencia de  $Fe^{2+}O$ . En cuanto al otro doblete se encontró  $\Delta = 0,69$  mm/s y  $\delta = 0,71$  mm/s, correspondiente a la presencia de  $Fe^{3+}O(OH)$ . Se halló que para el Opca el sexteto restante se ajustó con parámetros,  $B_f = 32,9$  T,  $\Delta = -0,015$  mm/s y  $\delta = 0,00$  mm/s, el cual se atribuye a una fase de Fe. Para uno de los dobletes se encontró  $\Delta = 1,62$  mm/s y  $\delta = 0,09$  mm/s, correspondiente a la presencia de  $Fe^{2+}O$ ; en cuanto al otro doblete se encontró  $\Delta = 0,78$  mm/s y  $\delta = 0,62$  mm/s, correspondiente a la presencia de  $Fe^{3+}O(OH)$ .

En la tabla 1 se reportan los resultados porcentuales de óxidos e hidróxidos presentes en cada muestra. Se observa en todos los casos un porcentaje alto de hierro. En OPCC, la mayoría de los productos encontrados son magnetita y goethita. Los porcentajes co-

rrespondientes a los productos de corrosión sobre el acero embebido en OPCC y Opca son similares entre sí; tan sólo el contenido de la fase goethita prevalece en condición de carbonatación, mientras en el medio ambiente natural los mayores valores se obtuvieron para magnetita.

Tabla 1  
Relación de áreas del espectro Mössbauer de los productos hallados para las muestras

Fase	OPCC	OPCA
Magnetita (%)	5,75 ± 0,0023	6,76 ± 0,0011
Wustita (%)	2,31 ± 0,0001	3,31 ± 0,0023
Goethita (%)	7,72 ± 0,0045	6,63 ± 0,0043
Hierro (%)	84,22 ± 0,0037	83,29 ± 0,0018

La wustita sólo es estable a altas temperaturas. Por tanto, a temperatura ambiente se presenta como un residuo de forma laminar, ofreciendo muy poca protección a largo plazo para el acero en exposición ambiental o carbonatación acelerada. La goethita formada tiene alto porcentaje debido a la disolución y precipitación de lepidocrocita, la cual se transforma en goethita; debido a esto, no aparece lepidocrocita en el espectro Mössbauer [10].

La información arrojada por estas técnicas DRX y Mössbauer es análoga debido a que sobre la superficie del acero de refuerzo embebido en el concreto OPC se encontró presencia de óxidos 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 ( $Fe_3O_4$ ), wustita ( $Fe^{2+}O$ ) y goethita ( $Fe^{3+}O(OH)$ ) como principales productos de corrosión; otros productos, como lepidocrocita y hematita, son hallados con menor intensidad, posiblemente debido al bajo porcentaje de estos hidróxidos presentes en la muestras analizadas, o a la mezcla con el hierro en razón de que poseen parámetros similares.

### CONCLUSIONES

La espectroscopia Mössbauer es una técnica analítica con un alto grado de precisión, además es no destructiva, se utiliza para la identificación y cuantificación de

los productos de corrosión formada sobre el acero estructural expuesto a carbonatación acelerada y ambiente natural. El análisis a los concretos OPC muestra la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro en todas 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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wustita ( $\text{Fe}^{2+}\text{O}$ ) y goethita ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ) como principales productos de corrosión.

### Agradecimientos

Los autores del presente trabajo expresan su agradecimiento a la dirección de investigaciones de la Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, CENM y Colciencias, por el apoyo para la realización de este estudio, enmarcado en el proyecto Geoconcrete Convocatoria 332/2006, por el financiamiento recibido para su ejecución.

### REFERENCIAS

- [1] Sathiyarayanan, S., Natarajan, Panjali, Saravanan, K., Srinivasan, S., Venkatachari, G. & Castro, M.Y. (2006). *Cement and Concrete Composites*, 28, pp. 630-637.
- [2] Frolund, Thomas, Jensen, Finn M. & Bassler, Ralph (2002). First International Conference on Bridge Maintenance, Safety and Management IABMAS, pp. 1-8.
- [3] Metals and alloys (1992). Atmospheric corrosion testing, General requirements for field tests, Standard 8565-92, International Organization for Standardization.
- [4] Aperador, W. (2009). Evaluación de la corrosión de aceros embebidos en concretos activados alcalinamente. Tesis de doctorado. Colombia: Universidad del Valle, pp. 115-119.
- [5] Cornell, R. M. & Schwertmann, U. (1996). *The Iron Oxides. Structure, Properties, Occurrence and Uses*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, p. 9.
- [6] Aperador, W., Mejía de Gutiérrez, R. & Bastidas, D.M. (2009). Corrosion resistance of carbonated alkali-activated slag concrete. *Corrosion Science*, 51 (3), pp. 2027-2033.
- [7] Semat, H. (1962). *Introduction to atomic and nuclear physics*. Rinhart & Company.
- [8] Rodríguez, V.F. (1993). *Desvío isomérico y sus aplicaciones*. Cali: GMTF.
- [9] Pérez, F., Barrero, C., Arnache, O., Sánchez, L.C., Peñaranda, S., García, K.E. & Pérez, M. (2007). Caracterización de herrumbres en procesos de corrosión de aceros en inmersión total. *Revista Colombiana de Física*, 39, pp. 83-86.
- [10] Haces, C., Corvo, F. & Pérez Reyes, A. (1981). Estudio de los productos de corrosión formados sobre aceros al carbono, en clima tropical húmedo (parte I). *Revista Cubana de Química*, pp. 34-44.