

Efecto de la adición de lodos rojos como inhibidores de la corrosión de acero embebido en mortero^(*)

B. Díaz*, L. Freire*, P. Merino*, X.R. Nóvoa* y M.C. Pérez*

Resumen

Los lodos rojos (LR) son el principal residuo del Proceso Bayer, en el cual se extrae alúmina a partir de bauxita. Debido a las enormes cantidades generadas (84,1 millones de toneladas en 2000, en el mundo) y a su elevado carácter alcalino, suponen un grave problema medioambiental en las zonas donde la industria está implantada. Las partículas de LR en medio alcalino se encuentran cargadas, conteniendo grupos hidroxilos capaces de anclarse a la superficie metálica. Esta característica hace que dichas partículas se presenten como posibles inhibidores de la corrosión de acero en medio alcalino. En este trabajo se presenta una posible vía para dar salida a estos residuos, empleándolos como aditivos en hormigón armado. Los resultados que se muestran en este estudio revelan que las probetas que contienen LR en su composición no presentan ningún signo de corrosión, a pesar del alto contenido nominal en cloruros.

Palabras clave

Corrosión. Armaduras. Inhibidor. Lodos rojos. Técnicas electroquímicas.

The effect of red mud in the electrochemical behaviour of carbon steel embedded in mortar

Abstract

The red mud (RM) is the main residue of the Bayer Process, in which alumina is extracted from bauxite. Due to huge amount produced worldwide (84.1×10^9 kg/year) and their high alkaline character, RM represents an important environmental problem in areas where the industry is implanted. RM particles in alkaline solutions are ionised with hydroxyl groups that can anchorage to a metallic surface. This feature suggests the possibility of using RM as an inhibitor for steel in alkaline medium. So a possible solution for these residues, as additive in reinforcing concrete, is presented in this study. The experimental results prove samples with RM do not present corrosion in spite of the high amount of chloride ions.

Keywords

Corrosion. Rebars. Inhibitor. Red mud. Electrochemical techniques.

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón, debido a su elevada alcalinidad, protege al acero mediante la formación de una película pasiva que impide su corrosión. Sin embargo, la presencia de agentes agresivos (cloruros, sulfatos y dióxido de carbono) a nivel de la interfase acero-hormigón puede causar la pérdida de pasividad del acero y crear condiciones favorables para el inicio de la corrosión de las armaduras. El estudio de los posibles inhibidores de corrosión en este medio resulta de vital importancia desde un punto de vista económico ya que los costes derivados del mantenimiento e, incluso, la substitución de estructuras dañadas suponen una cantidad considerable. En publicaciones pre-

vias del grupo^[1-3] se ha estudiado el comportamiento de hierro y acero en disoluciones cloruradas que contienen lodos rojos, obteniéndose resultados prometedores. Este trabajo corresponde a la continuación de los citados estudios, por cuanto se analiza la utilización de estos residuos como aditivos anticorrosivos en estructuras de hormigón armado. Un resultado positivo podría representar una solución al problema medioambiental que supone el almacenamiento de lodos rojos ya que, hoy en día, es un residuo sin utilidad.

Los lodos rojos (LR), empleados en este trabajo y suministrados por la fábrica de alúmina del grupo Alcoa situada en San Cibrao (Lugo), contienen principalmente oxi-hidróxidos de hierro (goetita y

(*) Trabajo recibido el día 22 de enero de 2007 y aceptado en su forma final el día 30 de mayo de 2007.

* Universidade de Vigo, ETSEI, Campus Universitario, 36310 Vigo, España.

hematina), óxido de titanio (rutilo), hidróxidos de aluminio (gibbsite y boemita) y sodalita Bayer. El análisis químico de estas partículas da como especies mayoritarias: Fe_2O_3 (37 %), TiO_2 (20 %), Al_2O_3 (12 %), CaO (6 %), Na_2O (5 %), H_2O (1.000 °C) (11 %).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las probetas de mortero estudiadas en este trabajo se han fabricado utilizando cemento Pórtland CEM I 52.5 (UNE-EN 197-1:2000), con relación agua/cemento de 0,5 y arena normalizada (UNE-EN 196-1:1996) usando tres partes de arena por una de cemento. Estas muestras contienen 2 % de CaCl_2 además de LR en cantidades del 2 % y del 3 % (porcentajes referidos al peso de cemento). Se preparó, también, un blanco sin aditivos para usar como referencia. Las probetas se fabricaron en moldes cilíndricos, colocando el electrodo de trabajo, de acero al carbono, en el eje longitudinal, asegurando, así, una distribución homogénea del campo eléctrico^[4]. Dichas muestras se desmoldaron al día siguiente de su fabricación y se mantuvieron en una cámara de humedad hasta los 28 d. Su geometría es similar a la mostrada en el esquema de la figura 1.

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 con módulo de impedancia. En cuanto a las medidas de voltametría cíclica se examinó el intervalo de potenciales comprendido entre -0,4 y 0,4 V (vs. SCE) a una velocidad de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las medidas de espectroscopía de impedancia electro-

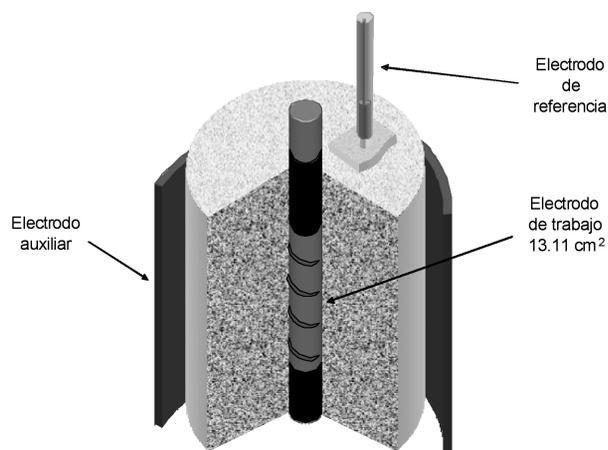


Figura 1. Esquema de las probetas empleadas en este estudio.

Figure 1. Scheme of the samples and electrode's arrangement employed in this study.

química se realizaron en el potencial libre de corrosión, analizando frecuencias entre 1 kHz y 1 mHz.

Para llevar a cabo estos ensayos se empleó una celda de tres electrodos, como se describe en la figura 1. El electrodo de trabajo de acero al carbono, en la parte central; como electrodo auxiliar se empleó una lámina de grafito colocada en la parte exterior de la probeta cilíndrica y el electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (SCE) se situó en la parte superior sobre una esponja empapada para asegurar el contacto iónico.

Los resultados presentados en esta trabajo se corresponden con dos edades de curado, tres meses y tres años, período durante el cual las muestras han estado expuestas a condiciones atmosféricas (entorno rural-marino).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE

La técnica de EIE está ampliamente extendida en el estudio de los procesos que tienen lugar sobre el electrodo. El rango de frecuencias analizado permite asegurar un estudio detallado de las distintas transformaciones que van a tener lugar en la película pasiva, con el tiempo de exposición en el medio correspondiente^[5].

En la figura 2 se muestran los diagramas de Nyquist y de Bode para la impedancia electroquímica de una de las probetas estudiadas.

Con respecto a los resultados mostrados en la figura 2, se observa, como era de esperar, un aumento en la impedancia global con el tiempo, debido a la formación de la película pasiva y un incremento de la resistencia de alta frecuencia, asociada al aumento de la resistividad del mortero.

Los resultados de impedancia se han modelado teniendo en cuenta trabajos previos^[5-7] que refieren la necesidad de implicar dos constantes de tiempo en el intervalo de frecuencias considerado. Así, se ha utilizado el circuito equivalente mostrado en el diagrama de Nyquist de la figura 2 a), en el que la constante de tiempo a alta frecuencia, R_1C_1 , describe la capacidad de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga relacionada con la velocidad de corrosión y, por otro lado, la constante de tiempo, R_2C_2 , está asociada a procesos más lentos como son las transformaciones redox (transformaciones de fase) que tienen lugar en la película pasiva, según el proceso simplificado que se resume en la ecuación (1). R_e representa la resistencia de electrolito (el

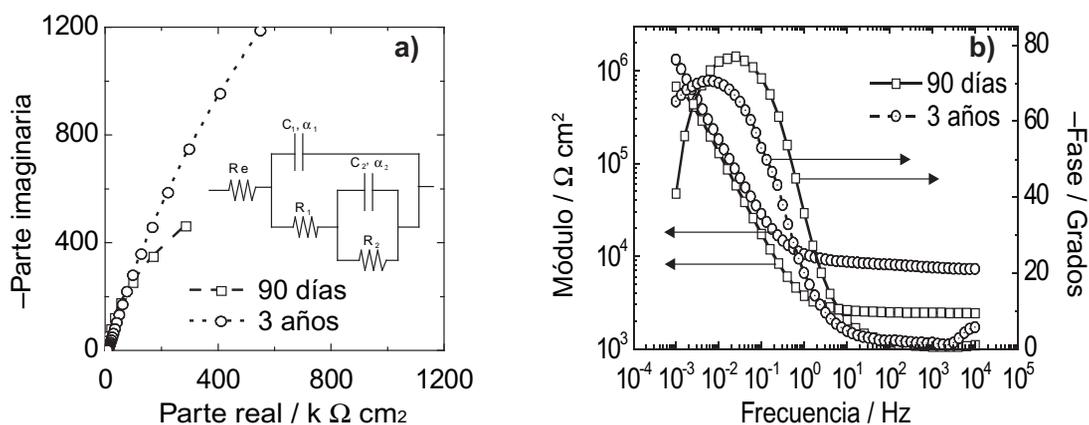


Figura 2. Diagramas de Nyquist (a) y de Bode (b), para la impedancia en el potencial de corrosión de la muestra sin aditivos a la edad de 3 meses y de 3 años. Las medidas de impedancia se han ajustado al modelo de circuito equivalente mostrado en esta figura.

Figure 2. Nyquist (a) and Bode (b) plots obtained at the corrosion potential for the reference sample at 3 months and 3 years age. Impedance data have been fitted using the equivalent circuit showed in this figure.

mortero) y α_1 , el grado de dispersión de cada una de las constantes de tiempo.



En la figura 3 se muestran los diagramas de Bode para las probetas con aditivos. A la edad de tres años, se pueden diferenciar, claramente, en el ángulo de fase los dos máximos correspondientes a las dos constantes de tiempo anteriormente referidas. Es destacable el

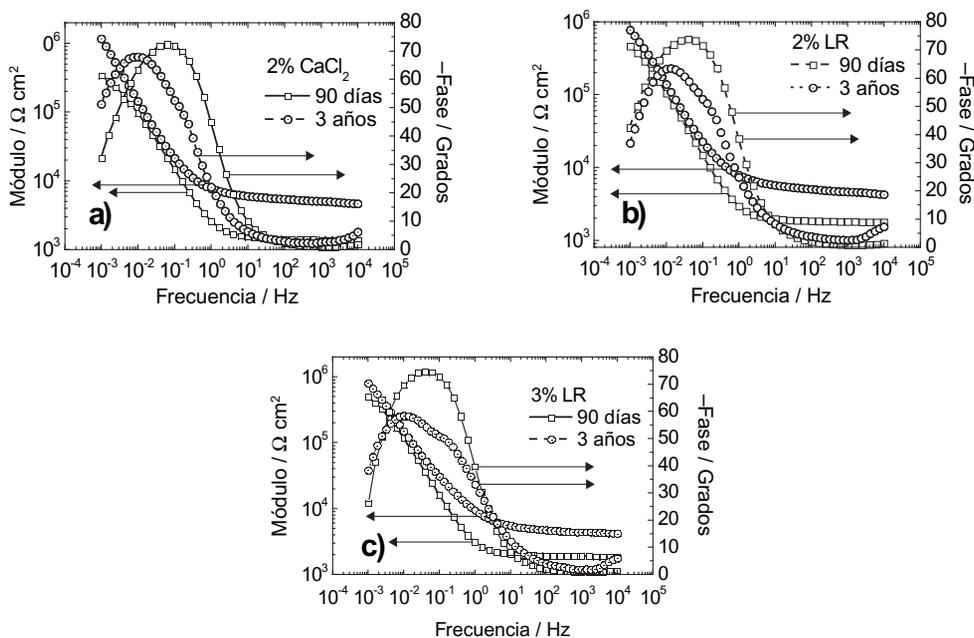


Figura 3. Diagramas de Bode correspondientes a las probetas con aditivos: a) 2 % CaCl_2 , b) 2 % CaCl_2 + 2 % LR y c) 2 % CaCl_2 + 3 % LR, a 3 meses y 3 años. Los porcentajes están referidos al peso de cemento.

Figure 3. Bode plots for samples with additives: a) 2 % CaCl_2 , b) 2 % CaCl_2 + 2 % LR and c) 2 % CaCl_2 + 3 % LR, at 3 months and 3 years ageing. These percentages are referred to the weight of cement.

aumento que, con la edad, experimenta el valor de la resistencia en el límite de alta frecuencia. Este aumento se corresponde con la evolución del proceso de fraguado, que se prolonga a lo largo de los años, e implica un incremento en la compacidad del mortero^[8] (ver resultados mostrados en la tabla I). Por otra parte, se observa un desplazamiento de las constantes de tiempo hacia valores de frecuencia menores, lo que supone una ralentización de los distintos procesos asociados. En la tabla I, se presentan los resultados de los ajustes al circuito eléctrico propuesto según un método Simplex, ya descrito con anterioridad^[9].

De entre todos los parámetros del modelo propuesto cabe destacar, por su interés para la determinación de la velocidad de corrosión, la resistencia R_1 , que se corresponde con la resistencia de polarización R_p ^[10] y es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión (i_{corr}) según la conocida ecuación de Stern-Geary, ecuación (2)^[11].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

Los resultados de i_{corr} recogidos en la tabla I muestran que la adición de un 3 % de LR resulta eficaz como inhibidor de la corrosión en presencia de cloruros, a las dos edades ensayadas.

Los valores de potencial de corrosión, E_{corr} , recogidos en la tabla I son indicativos de que el proceso de pasivación se desarrolla con el tiempo en todas las probetas. El potencial evoluciona en la dirección noble, pasando desde valores próximos a -250 mV, a

los tres meses, al entorno de -100 mV (o 0 mV para la referencia), a los tres años. En cualquier caso, valores típicos de situación de pasividad^[12], por lo que la interpretación de los resultados de impedancia se puede hacer atendiendo a esta situación.

La variación en los valores de la capacidad, C_1 , que aparecen en la tabla I puede entenderse como fruto de dos contribuciones sinérgicas que tienden a hacer que C_1 disminuya al aumentar el tiempo de exposición. Por una parte, la disminución de los caminos iónicos hasta la armadura (reflejada en la variación de R_e : anteriormente descrita) redundará en una cierta disminución de la superficie electroquímicamente activa (y de C_1 , en consecuencia). Por otra parte, el desplazamiento anódico del potencial de corrosión (consecuencia del desarrollo de la película pasiva) hace que el proceso de reducción de la magnetita (Ec. (3)) tenga una menor influencia en el valor de C_1 , que disminuirá, según se describe en la literatura^[5].



La capacidad a baja frecuencia, C_2 , está asociada, en este intervalo de potenciales, a la oxidación/reducción del sustrato de magnetita^[5 y 8] según la ecuación (1). Esta capacidad corresponde a la ecuación (4) donde, q representa la carga almacenada en la película pasiva y γ es el grado de transformación alcanzado a un potencial E dado. Se trata, en consecuencia, de una capacidad redox^[14] dependiente de la cantidad de carga transformable, q , que está directamente

Tabla I. Resultados correspondientes a los ajustes de los datos presentados en las figuras 2 y 3, siguiendo el circuito equivalente presentado en la fig. 2 a) Se indican además, para cada probeta, tanto los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , como los de corriente de corrosión, i_{corr} , tomando 26 mV como constante B en la ecuación 2.

Table I. Fitting parameters of the impedance data presented in figures 2 and 3 following the equivalent circuit depicted in fig. 2 a). The corrosion potential values, E_{corr} , as well as the corrosion current, i_{corr} (obtained using 26 mV as B value in equation 2) are also displayed for each sample.

		E_{corr} (V vs. SCE)	i_{corr} $\mu A.cm^{-2}$	R_e $k\Omega.cm^2$	R_1 $k\Omega.cm^2$	C_1 $\mu F.cm^{-2}$	R_2 $M\Omega.cm^2$	C_2 $\mu F.cm^{-2}$
3 meses	Blanco	-0,22	7,9	2,5	3,3	55	1,4	48
	+2 % $CaCl_2$	-0,24	7,2	1,8	3,6	65	0,9	17
	+2 % LR	-0,26	20	1,8	1,3	53	0,8	24
	+3 % LR	-0,24	1,7	1,9	15,0	94	0,6	7
3 años	Blanco	+0,07	1,9	8,4	13,6	37	5,0	51
	+2 % $CaCl_2$	-0,10	2,5	5,8	10,5	40	1,8	67
	+2 % LR	-0,14	2,4	5,3	10,7	35	1,1	54
	+3 % LR	-0,13	0,6	4,8	44,0	41	1,3	42

relacionada con el espesor de película pasiva electroquímicamente activa.

$$C = q \frac{d\theta}{dE} \quad (4)$$

La tabla I muestra que, como era de esperar, a los tres años, los valores de C_2 son mayores que a los tres meses, es decir, la capa de óxidos incrementó su espesor. Sin embargo, la cinética de crecimiento (determinada por el valor de R_1) es bien distinta en las diferentes situaciones: el blanco evoluciona rápidamente a tiempos cortos, pero acaba teniendo un espesor menor que en presencia de 2 % de cloruros. Sin embargo, en presencia de un 3 % LR (y 2 % de cloruros) la cinética de crecimiento es ya lenta, al principio (tiene el mayor valor de R_1), y mantiene esta tendencia con el tiempo pues sigue teniendo a los tres años el mayor valor de R_1 (que concuerda con el menor valor de C_2) y, ello, a pesar de presentar una porosidad ligeramente superior a las otras muestras (menor valor de R_c).

3.2. Voltametría cíclica, VC

La evolución de las probetas con el tiempo se siguió, además, mediante voltametría cíclica. En la figura 4 se muestra una comparación de las distintas probetas a la edad de tres meses.

Los valores del potencial de corriente cero en la curva de ida son prácticamente iguales (en torno a -

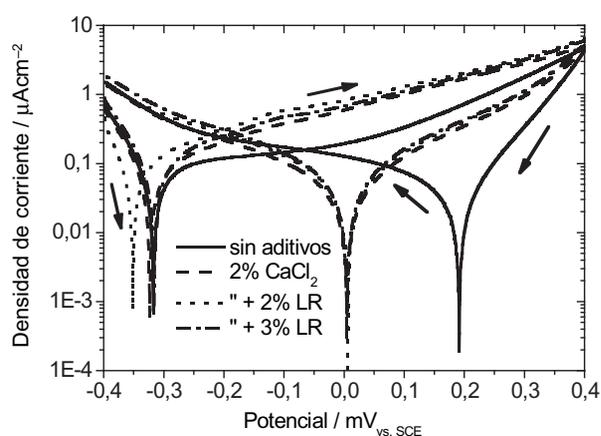


Figura 4. Resultados de voltametría cíclica obtenidos para cada una de las muestras estudiadas a la edad de 3 meses. La velocidad de barrido fue de 1 mV s^{-1} .

Figure 4. Cyclic voltammetry results for all employed samples at 3 months of ageing. The scan rate was 1 mV s^{-1} .

0,3 V) para los cuatro sistemas. Las únicas diferencias apreciables en la curva de ida se encuentran a valores de potencial más anódicos. La probeta sin aditivos presenta una corriente en el entorno de 0 V, sensiblemente inferior a la que se mide para los demás sistemas. Existe un factor 3 entre la corriente del blanco y la de cloruros con 3 % LR, que corresponde, aproximadamente, a la relación de los correspondientes valores de R_2 recogidos en la tabla I, lo que apoya la asignación hecha para la constante de tiempo $R_2 C_2$ y, a su vez, indica que la reoxidación de la capa pasiva es más rápida en presencia de cloruros, de acuerdo con la literatura^[15]. Además, los potenciales de corriente cero en la curva de vuelta son notablemente diferentes entre la muestra de referencia (+0,2 V) y las que contienen aditivos (0 V).

Ya a la edad de tres meses, la probeta sin aditivos presenta un potencial de corrosión más noble que el resto, lo que puede deberse a una mayor accesibilidad del O_2 a la superficie metálica, que favorece la formación de una película pasivante más rica en Fe^{3+} , con lo que el potencial de corriente cero en la rama de vuelta del voltamograma resultará más anódico^[16]. Esta interpretación es coherente, también, con la mayor corriente registrada en el dominio de pasividad para las muestras con aditivos: al estar las respectivas películas más reducidas habrá, en el barrido anódico, una contribución a la corriente total debida a la oxidación de la magnetita aún no oxidada (Ec. (1)).

En la figura 5 se muestran los resultados correspondientes a 3 años de fraguado. Con respecto a la figura 4 existen algunas variaciones importantes. En

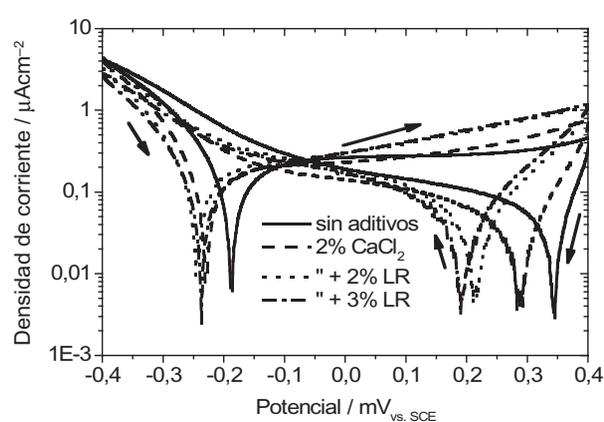


Figura 5. Resultados de voltametría cíclica obtenidos para cada una de las muestras estudiadas a la edad de 3 años. La velocidad de barrido fue de 1 mV s^{-1} .

Figure 5. Cyclic voltammetry results for all employed samples at 3 years of ageing. The scan rate was 1 mV s^{-1} .

primer lugar, se observa una importante disminución de la corriente de pasividad para las cuatro probetas estudiadas, lo que significa que la película pasiva ha variado con el tiempo haciéndose más protectora en todos los casos. Por otro lado, es necesario resaltar un desplazamiento de los potenciales de corriente cero (curva de ida) en sentido anódico (en torno a 100 mV) relacionado con un envejecimiento de la película pasiva, es decir, con un mayor nivel de oxidación. Este desplazamiento es ligeramente superior en el caso de la probeta sin aditivos debido, probablemente, al aspecto mencionado anteriormente del acceso de oxígeno. El desplazamiento del potencial de corriente cero es paralelo al registrado para el potencial de corrosión (Tabla I).

Por otra parte, es necesario señalar que, al potencial de +0,4 V, cuando la evolución de O_2 comienza a ser importante, el valor de la corriente alcanzada es mayor en el caso de las probetas que contienen LR. Esta diferencia, que se hace más significativa a mayores tiempos de envejecimiento, podría estar relacionada con una actividad catalítica por parte de las partículas de LR adsorbidas en la superficie del acero^[2].

Además, los valores del potencial de corriente cero en la curva de vuelta han experimentado un significativo desplazamiento anódico respecto a lo observado en la figura 4. En el caso de la probeta sin aditivos la variación fue de, aproximadamente, 150 mV, mientras que para la probeta que solo contiene cloruros fue de casi 300 mV. Las probetas que contienen LR en su composición experimentaron una variación entorno a 200 mV. Los diversos potenciales registrados muestran, de nuevo, diferencias en la película pasiva generada en cada una de las condiciones estudiadas. El hecho de que los potenciales de corrosión sean similares para las probetas que contienen $CaCl_2$ y $CaCl_2$ además de LR, indican equivalentes niveles de oxidación. En cambio, los valores del potencial de corriente cero en la curva de vuelta son menores según el contenido en LR aumenta. Este desplazamiento favorece la resistencia a la corrosión en presencia de cloruros, que es mayor cuanto menor es el potencial de electrodo^[17y 18]. Las mismas tendencias se han observado en disolución, donde los LR han demostrado ser altamente eficaces en la prevención de la corrosión del acero en presencia de cloruros^[3].

4. CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este trabajo muestran que los LR en una concentración del 3 % inhiben eficazmente la acción corrosiva de los cloruros en probetas de mortero armadas, registrando menores valores de velocidad de corrosión.

Por otro lado, según se desprende de las medidas de impedancia, las películas pasivas generadas en presencia de LR presentan un menor espesor y mayores valores de resistencia lo que indica que se trata de una película más protectora.

En los sistemas estudiados, las medidas de impedancia electroquímica permiten obtener información de la velocidad actual de corrosión (a través de la constante de tiempo R_1C_1) y, también, del histórico de corrosión (a través de la capacidad C_2).

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación recibida a través del Programa de becas FPU (ref. AP 2002-1986) y el proyecto MAT2004-06435-C02-01.

REFERENCIAS

- [1] X. R. NÓVOA, C. PÉREZ, J. J. PÉREZ Y M. C. PÉREZ, *V Congreso Nacional de Corrosión y Protección*, Madrid, 2000.
- [2] B. DÍAZ, S. JOIRET, M. KEDDAM, X. R. NÓVOA Y M. C. PÉREZ, H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3039-3048.
- [3] A. COLLAZO, M. J. CRISTÓBAL, X. R. NÓVOA, G. PENA Y M. C. PÉREZ, *J. ASTM Int.* 3 (2006) 1-10.
- [4] C. ANDRADE, L. SOLER, C. ALONSO, X. R. NÓVOA Y M. KEDDAM, *Corros. Sci.* 38 (1996) 133-145.
- [5] C. ANDRADE, M. KEDDAM, X. R. NÓVOA, M. C. PÉREZ, C. RANGEL Y H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3.905-3.912.
- [6] C. ANDRADE, P. MERINO, X. R. NÓVOA, M. C. PÉREZ Y L. SOLER, *Mater. Sci. Forum* 192-194 (1995) 891-898.
- [7] V. FELIU, J. A. GONZÁLEZ, C. ANDRADE, S. FELIU, *Corros. Sci.* 40 (1998) 975-993.
- [8] H.F.W. TAYLOR, *Cement Chemistry*, 2nd ed., Thomas Telford Ed., Londres, Inglaterra, 1998.
- [9] M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, X. R. NÓVOA, C. ANDRADE Y C. ALONSO, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 1.191-1.201.
- [10] C. ANDRADE, F. BOLZONI, M. CABEZA, X.R. NÓVOA Y M.C. PÉREZ, *Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies* European Federation of Corrosion Pub., N° 28, P.L. Bonora y F. Defflorian. Ed., The Institute of Materials, Londres, Inglaterra, pp. 332-343.

- [11] E. OTERO, *Corrosión y degradación de materiales*, Ed. Síntesis, Madrid, 1997, p. 71.
- [12] ASTM STANDARD C876-91, ASTM Standards, Vol 03.02, 1998.
- [13] S. JOIRET, M. KEDDAM, X. R. NÓVOA, M. C. PÉREZ, C. RANGEL Y H. TAKENOUTI, *Cem. Concr. Compos.* 24 (2002) 7-15.
- [14] B. E. CONWAY, *Electrochemical supercapacitors*, Kluwer Academy, Plenum Pub., 1999.
- [15] S. JOIRET, M. KEDDAM, H. PERROT, H. TAKENOUTI, X.R. NÓVOA, M.C. PÉREZ, *Proc. 8th Int. Simp. Passivity of metals and semiconductors*, *The Electrochem. Soc. Proc.* Vol. 99-42, Pennington, NJ, USA, 1999, pp. 799-804.
- [16] C. ALONSO, C. ANDRADE, M. IZQUIERDO, X. R. NÓVOA Y M. C. PÉREZ. *Corros. Sci.* 40 (1998) 1.379-1.389.
- [17] P. PEDEFERRI, *Construc. Build. Mater.* 10 (1996) 391-402.
- [18] D. IZQUIERDO, C. ALONSO, C. ANDRADE Y M. CASTELLOTE, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2.731-2.739.