

Influencia del contenido en álcalis de los cementos sobre la corrosión de armaduras galvanizadas *

C. ANDRADE, Dra. en Química Industrial
Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. Madrid

A. MACIAS, Leda. en Ciencias Químicas
Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. Madrid

RESUMEN

Las armaduras galvanizadas han mostrado un comportamiento errático en los ensayos llevados a cabo hasta ahora, encontrándose en la literatura datos muy contradictorios.

Los autores han encontrado que las siguientes tres variables tienen una decisiva importancia: a) pH del mortero u hormigón, que depende básicamente de la cantidad de álcalis del cemento, b) tipo de estructura metalográfica del recubrimiento galvanizado, que depende principalmente del tipo de acero y su contenido en Si y C, y c) la humedad contenida en los poros del hormigón.

En este trabajo se presentan resultados relacionados sólo con el punto a). Se ha podido comprobar que existe un valor de pH umbral o crítico por encima del cual el recubrimiento galvanizado se corroe severamente, debido a la formación de capas no-protectoras de productos de corrosión.

La evolución de la velocidad de corrosión se ha seguido mediante la Resistencia de Polarización, y las pérdidas de peso se han determinado también, gravimétricamente.

INTRODUCCION

Los favorables resultados obtenidos hasta el momento en la mayoría de las estructuras construidas con armaduras galvanizadas en medios y ambientes marinos (1) (2) son una prueba positiva del futuro de este método de protección de las armaduras.

Sin embargo, aun en la actualidad algunos países europeos se muestran muy reticentes a introducir esta innovación basándose en los resultados adversos de algunos investigadores (3), lo que ha desatado una viva polémica en la que las diversas posiciones en lugar de acercarse, tienden a radicalizarse cada vez más.

* Este trabajo ha sido presentado en la 13ª International Galvanizing Conference. Londres. Mayo 1982.

En nuestro país, el Centro de Investigaciones Metalúrgicas y el Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, comenzaron en 1975 un programa de investigación con el objeto de conocer el comportamiento del galvanizado en contacto con hormigón y con el deseo de intentar aportar alguna luz en la controversia existente (4).

En esta investigación se ha podido constatar, como ya se ha publicado en anteriores ocasiones, que los resultados de la corrosión del galvanizado en hormigón eran mucho más erráticos y dispersos, en especial cuando existen Cl^- en el hormigón (5) (6), que los del acero sin proteger.

También se pudo comprobar (además de otros extremos que no se abordan en el presente trabajo) que existen tres factores que en el caso del acero sin proteger no tienen incidencia en su velocidad de corrosión, pero que, en el caso del galvanizado, adquieren el carácter de variables que es necesario conocer y fijar para eliminar la dispersión y conseguir unos resultados reproducibles. Estos factores son: el tipo de cemento, la estructura metalográfica del recubrimiento galvanizado y la humedad contenida en los poros del hormigón.

En el presente trabajo se comunica un resumen de los primeros resultados obtenidos en el estudio sistemático de la influencia del tipo de cemento en la cinética de corrosión del acero galvanizado, utilizando la Resistencia de Polarización como técnica de medida.

Tradicionalmente se ha afirmado que la fase líquida del hormigón tenía un $\text{pH} = 12,6$ en base a que estaba compuesta principalmente por $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Recientemente, diversos autores (9), en especial Longuet y otros (7) (8) han puesto de manifiesto que este pH podía alcanzar valores por encima de 13, debido a que, con el paso del tiempo, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ desaparece de la disolución o fase líquida, que termina estando constituida principalmente por NaOH y KOH .

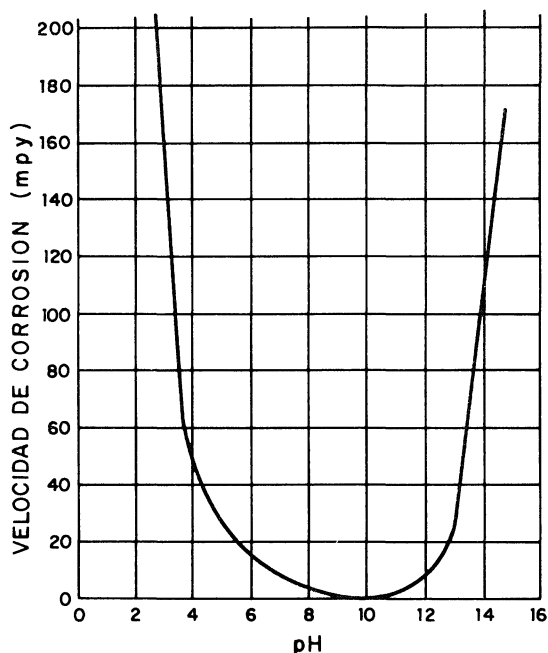


Fig. 1.—Velocidad de corrosión del Zn puro en función del pH.

de longitud. Tales aceros se galvanizaron por inmersión en caliente hasta obtener un recubrimiento de unas $60 \mu\text{m}$ de espesor. El recubrimiento obtenido se muestra en la figura 2 y la composición química del acero se da en la tabla I.

Los citados autores han realizado también estudios de corrosión con acero desnudo, sin que hayan notificado o detectado que estas variaciones de pH modificaran sensiblemente la tradicional pasivación estable del acero. Sin embargo, en base a los estudios realizados por Roetheli, Cox y Littreal sobre Zn puro (figura 1), parecía lógico pensar que la velocidad de disolución del galvanizado debería elevarse notablemente con el aumento de sólo unas décimas de pH .

Además del contenido en álcalis del cemento, son la proporción de este último y la relación a/c las que fijan el pH del hormigón.

METODO EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizaron aceros de dureza natural, corrugados, de 6 mm de diámetro nominal y 8 cm

T A B L A I

Composición química del acero

% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr
0,25	0,39	1,30	0,014	0,028	0,08

Técnicas

La velocidad de corrosión fue evaluada, como en anteriores trabajos (10), con un potencióstato AMEL con compensación electrónica de la caída ohmica-IR, mediante la determinación de la Resistencia de Polarización, R_p , y por aplicación de la fórmula de Stern y Geary:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c) R_p} = \frac{B}{R_p}$$

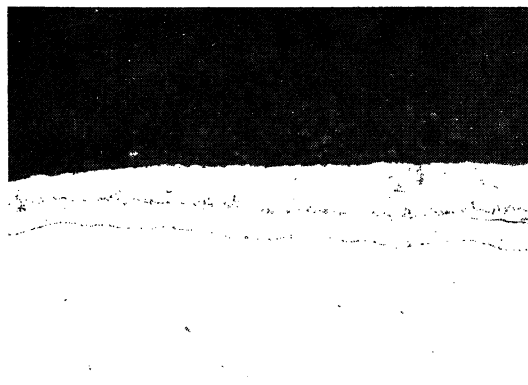


Fig. 2.—Micrografía del recubrimiento galvanizado.

Las medidas de pH se realizaron con un electrodo combinado ORION de rango 0-14 y un Ionalizer Microprocessor ORION mod. 901.

El electrodo fue estandarizado con una disolución tampón de pH = 13.

Debido a la dificultad de medir directamente el pH en el mortero se prepararon suspensiones con los diferentes cementos de la siguiente manera: 25 g de cada cemento se agitaron con 50 ml de agua destilada durante 15 min. en un recipiente de polietileno cerrado. La suspensión se filtró inmediatamente bajo succión y en el filtrado se efectuó rápidamente (para evitar carbonatación) la medición de pH.

Tipos de probetas

Se utilizaron dos tipos diferentes de probetas:

- a) Células de corrosión de polietileno con 21 disoluciones diferentes todas saturadas en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La composición y pH de estas disoluciones se da en las tablas II y III. Las células se conservaron termostatadas a 25°C durante 33 días.

Este tipo de célula ha sido ya descrito con anterioridad (10) y se muestra en la figura 3.

- b) Probetas de mortero, que al igual que en trabajos anteriores (10) fueron de $2 \times 5,5 \times 8$ cm con relación a/c = 0,5 y c/ar = 1/3. Se fabricaron con nueve tipos diferentes de cemento, cuyo análisis químico y el pH de sus suspensiones se da en la tabla IV.

En cada probeta se embebieron dos redondos de acero y uno de grafito como electrodo auxiliar, tal y como muestra la figura 4.

Una serie de estas probetas se conservó durante 90 días al 100 % de HR, y otra serie parcialmente sumergida en agua destilada en botes individuales de polietileno.

TABLA II

Composición, pH y comportamiento tipo de las disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y KOH

NUMERO CELULA	CONCENTRACIONES AÑADIDAS			TIPO DE COM-PORTAMIENTO	pH	CONCENTRACIONES DETERMINADAS		
	con. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	MOLARIDAD KOH	MOLARIDAD NaOH			MOLARIDAD KOH	MOLARIDAD NaOH	g/l Ca^{2+}
1	sat.	0,1	—	A	12,97			0,258
2	sat.	0,5	—	C	13,59			0,053
3	sat.	1	—	C	13,89	1,10		0,032
4	sat.	1,5	—	C	14,00	1,48		0,022
5	sat.	—	—	A	12,60			0,892
6	sat.	—	0,01	A	12,61			0,722
7	sat.	—	0,05	A	12,80			0,408
8	sat.	—	0,1	A	12,99			0,220
9	sat.	—	0,2	B	13,17		0,25	0,112
10	sat.	0,5	0,05	C	13,61			0,048
11	sat.	0,7	—	C	13,72			0,049
12	sat.	0,35	—	C	13,45			0,072
13	sat.	0,2	—	B	13,24			
14	sat.	0,6	0,1	C	13,69			0,038
15	sat.	—	0,5	C	13,50		0,5	0,050

TABLA III

Composición, pH y comportamiento tipo de las disoluciones con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_4Ca , SO_4Na_2 y SO_4K_2

NUMERO CELULA	CONCENTRACIONES AÑADIDAS				TIPO DE COM-PORTAMIENTO	pH	CONCENTRACIONES DETERMINADAS			
	con. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	g/l SO_4Ca	g/l SO_4K_2	g/l SO_4Na_2			g/l Ca^{2+}	g/l K^+	g/l Na^+	g/l SO_4^-
16	sat.	5	—	—	A	12,43	1,132	—	—	0,94
17	sat.	—	—	5,22	A	12,70	0,856	—	1,75	2,56
18	sat.	—	6,41	—	A	12,77	0,784	3,13	—	2,48
19	sat.	5	—	5,22	A/B	12,71	0,858	—	1,84	2,41
20	sat.	5	6,41	—	A/B	12,77	0,872	2,37	—	2,51
21	sat.	5	6,41	5,22	B	12,72	0,480	2,84	1,62	5

TABLA IV

Análisis químico de los nueve cementos ensayados y pH de sus suspensiones

CEMENTOS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
%	P - 350	P - 450	(P-350-Y) ₁	(P-450-Y) ₂	(PUZ-350) ₁	(PUZ-350) ₂	(S-I) ₁	(S-I) ₂	P-450-ARI
P. F.	2,20	3,60	3,03	0,60	2,74	2,60	—	—	2,90
R. I.	0,15	1,20	2,74	0,40	1,89	5,87	1,17	2,99	1,40
SiO ₂	20,00	18,50	20,40	20,10	21,28	25,77	19,77	19,95	18,60
Al ₂ O ₃	6,02	4,90	4,53	4,30	5,05	6,91	7,54	4,67	4,8
Fe ₂ O ₃	3,21	3,00	5,85	6,60	11,14	3,75	15,88	11,78	4,00
CaO	64,00	63,30	58,93	64,30	52,39	46,96	48,14	52,24	62,30
MgO	1,80	1,20	1,40	1,10	1,88	3,38	1,30	2,06	1,2
SO ₃	2,86	3,60	2,67	2,40	2,70	2,95	2,31	2,56	3,50
O Ca LIBRE	1,72	0,90	0,98	0,50	2,31	1,62	0,73	2,56	1,10
Na ₂ O	0,18	0,14	0,11	0,10	0,15	0,48	0,24	0,14	0,23
K ₂ O	0,39	0,78	0,30	0,68	0,37	0,84	0,63	0,36	1,00
MnO	—	—	—	—	—	—	—	0,029	—
S [±]	—	—	—	—	—	—	0,75	0,23	—
CrO ₃ (ppa)	8	12	8	8	8	8	8	8	20
pH DE SUSPENSIONES	12,30	12,37	12,11	12,40	12,23	12,44	12,15	12,19	12,62

RESULTADOS

Ensayos en disolución

En la figura 5 se muestran los pH que se producen al añadir diversas concentraciones de NaOH, KOH y SO₄⁻ a la disolución saturada de Ca(OH)₂.

En la figura 6 se han representado los valores de i_{corr} y del E_{corr} a la 1 hora de inmersión de los redondos en las 21 disoluciones ensayadas (los números se refieren a los de las disoluciones de las tablas II y III). Cada valor es la media de tres redondos. Al aumentar el valor del pH, el E_{corr} se desplaza hacia valores más negativos y la i_{corr} llega a multiplicarse hasta por un factor de 10. El cambio brusco con el pH parece producirse a partir de 13,3. Los valores de i_{corr} obtenidos son ligeramente inferiores a los de Roetheli, Cox y Littreal (11) de la figura 1.



Fig. 3.—Célula de corrosión.

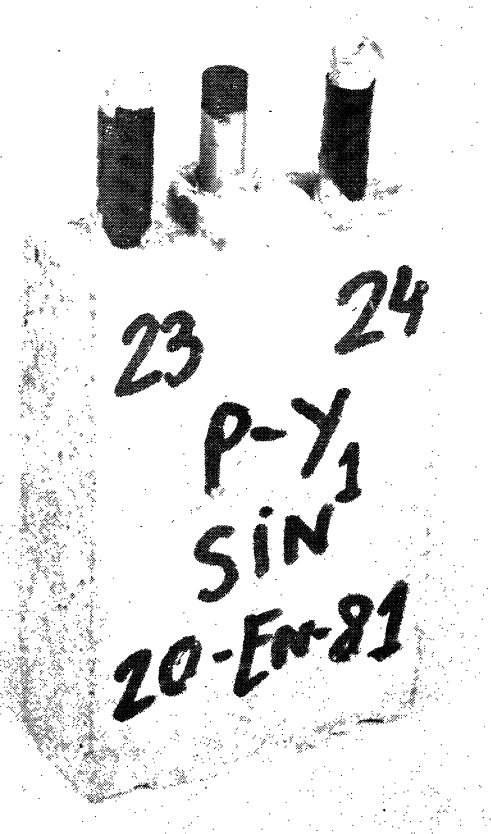


Fig. 4.—Probeta de mortero.

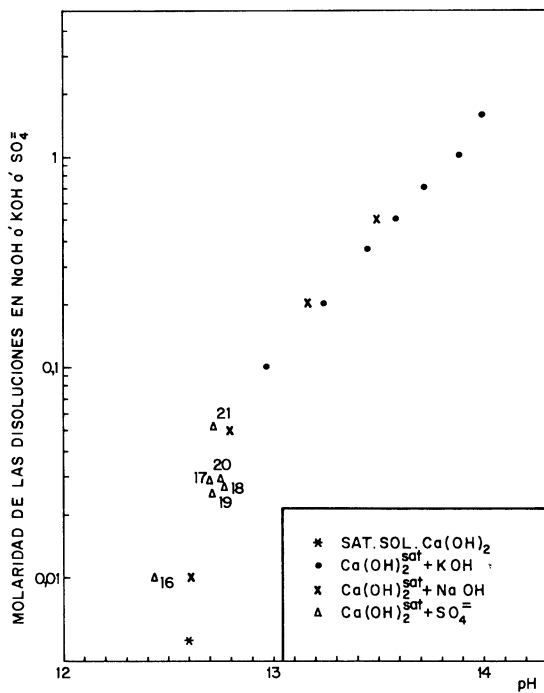


Fig. 5.—pH de las 21 disoluciones ensayadas en función de la adición de NaOH, KOH y SO_4 a la disolución saturada de la $Ca(OH)_2$.

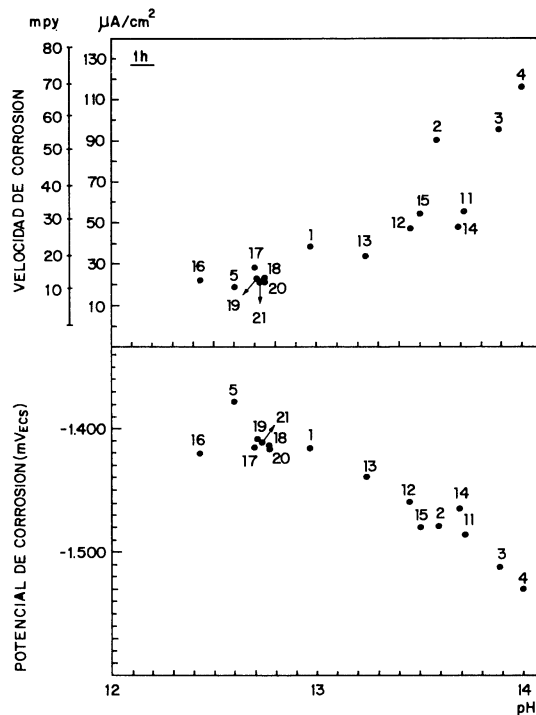


Fig. 6.—Valores de i_{corr} y E_{corr} después de 1 h de inmersión en función del pH de las disoluciones (los números corresponden a los indicados en las tablas II y III).

En la figura 7 se han resumido los tres comportamientos básicos frente al tiempo de los redondos galvanizados durante los 33 días del ensayo: en todos los casos se produce una fuerte corrosión inicial acompañada de un desprendimiento de H_2 . Posteriormente, unos redondos alcanzan con más (comportamiento A) o menos (comportamiento B) rapidez un estado de aparente pasividad, mientras que otros (comportamiento C) a los 33 días se siguen corroyendo a velocidades notables. Se han incluido en las tablas II y III los comportamientos (A, B ó C) obtenidos con cada disolución.

Los valores de i_{corr} y E_{corr} después de 33 días de inmersión se dan en la figura 8. El valor de $pH = 13,3$ define dos zonas: una de formación de películas protectoras de productos de corrosión a $pH < 13,3$ con $E_{corr} = -450 \dots -650 \text{ mV}_{ECS}$ e $i_{corr} = 0,1 \dots 0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, y otra de formación de productos de corrosión no protectores a $pH > 13,3$ con $E_{corr} = -925 \dots -1.120 \text{ mV}_{ECS}$ e $i_{corr} = 5 \dots 15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

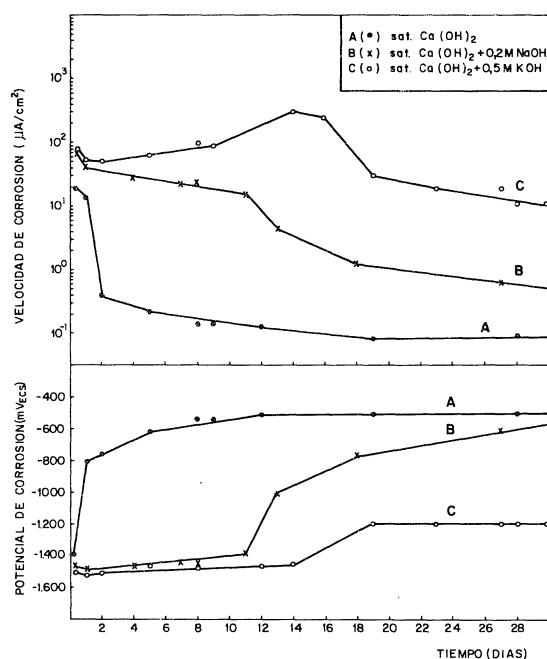


Fig. 7.—Comportamiento tipo de la evolución de la i_{corr} y E_{corr} con el tiempo de los redondos galvanizados en las 21 disoluciones.

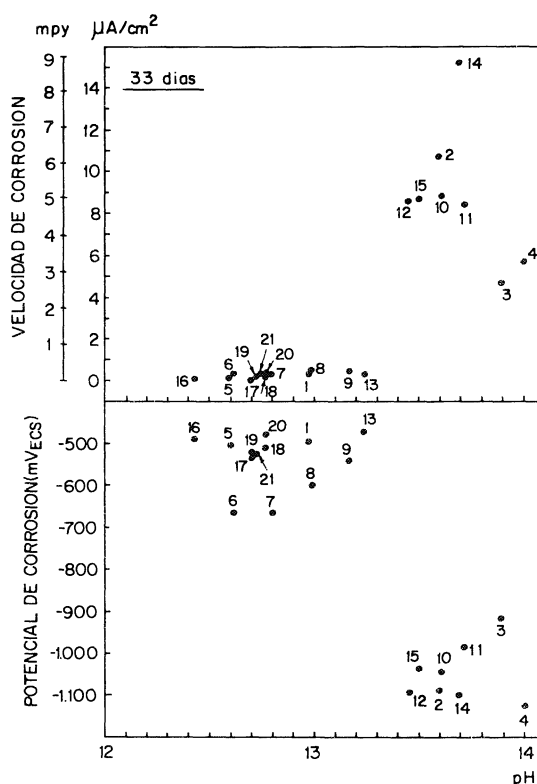


Fig. 8.—Valores de i_{corr} y E_{corr} a los 33 días del ensayo en función del pH de las disoluciones.

Los difractogramas de RX de los productos de corrosión de los redondos sumergidos en la disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, muestran la presencia de un producto similar al identificado como hidroxincinato cálcico por Lieber y Gebauer (12) y Rehm y Lämmke (13), figura 9.

Los productos de corrosión formados en las disoluciones con adiciones de NaOH, KOH y SO_4^- parecen morfológicamente diferentes a los de la figura 9.

Ensayo en mortero

En la figura 10 se ha representado el pH de las suspensiones de los cementos frente al contenido en K_2O (el componente alcalino mayoritario en los cementos españoles) y de ál-

calis totales (expresado como $\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O}$). Es clara la tendencia a un aumento del pH con el aumento en el contenido en álcalis totales de los cementos.

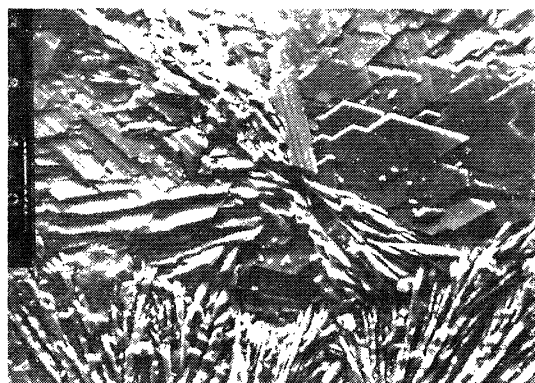


Fig. 9.—Producto de corrosión obtenido en la disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que es morfológica y espectralmente similar al hidróxicincato cálcico.

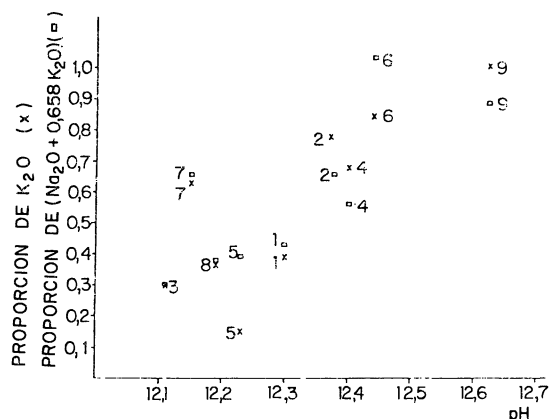


Fig. 10.—pH de las suspensiones de cemento en función del contenido en K_2O o en álcalis totales expresado como $(\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O})$.

TABLA V

Comparación entre el espaciado obtenido por Rehm y Lämmke (13) para el hidróxicincato cálcico y el obtenido en el presente ensayo

	14,2	17,7	21,5	22,6	28,5	30,9	36,6	38,9	46,6
<i>d</i> nuestra muestra	6,22	5,00	4,11	3,91	3,11	2,88	2,459	2,3166	1,9473
<i>d</i> Rehm-Lämmke (13)	6,2369	5,0107	4,1329	3,9342	3,1318	2,8938	2,4551	2,3151	1,9489

La evolución a lo largo del tiempo de la i_{corr} y del E_{corr} de los redondos galvanizados embebidos en el mortero fabricado con el cemento P-450, se ha representado en la figura 11. La evolución de ambas variables es similar para todos los cementos ensayados, si bien los valores que adquiere la i_{corr} son diferentes, tal y como muestra la figura 12 donde se ha representado el valor de la i_{corr} a los 1, 28 y 90 días frente al pH de las suspensiones de los cementos (los números corresponden a los cementos de la tabla IV).

Puede deducirse de esta figura que a las 24 h de amasado parece existir un valor de pH a partir del cual crece mucho la i_{corr} . A los 28 días la situación es similar a la de los 90 días, comprobándose una paulatina elevación de la i_{corr} con el aumento de pH aunque sin ningún "umbral" definido. Los valores de i_{corr} mostrados por todos los cementos a los 90 días indican una velocidad de corrosión ya muy pequeña.

El ataque total sufrido por las armaduras durante los 90 días del ensayo puede apreciarse en la figura 13 donde se ha representado la pérdida gravimétrica en mg/cm^2 , mpy y en $\mu\text{m}/\text{año}$ frente a los pH de las suspensiones de los cementos. Destaca el mayor ataque sufrido por los cementos 7 y 8 (ambos de escorias de alto horno), respecto de lo que les correspondería por el pH que exhiben sus suspensiones y que posiblemente sea debido a la presencia de los S^{2-} de las escorias.

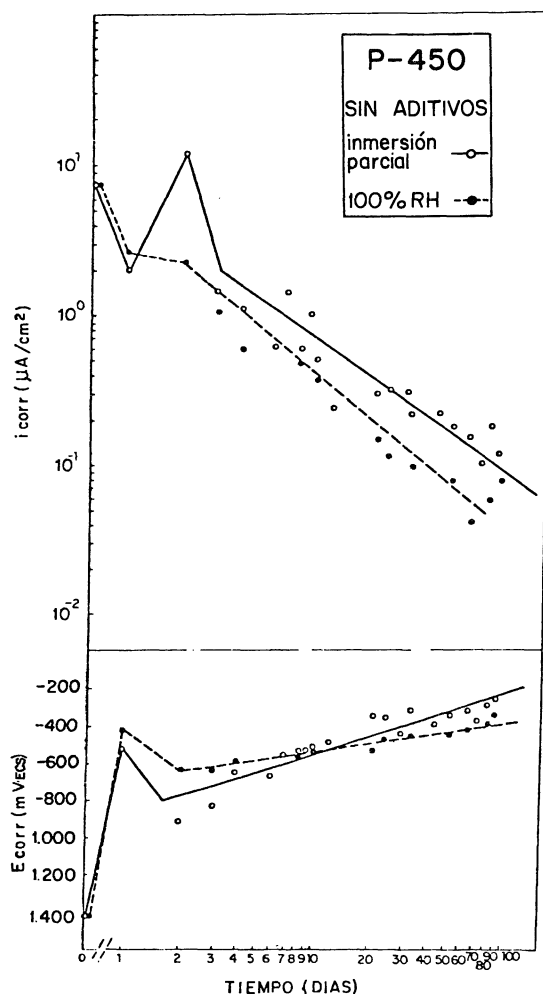


Fig. 11.—Evolución de i_{corr} y E_{corr} con el tiempo de los redondos galvanizados embebidos en mortero fabricado con cemento P-450.

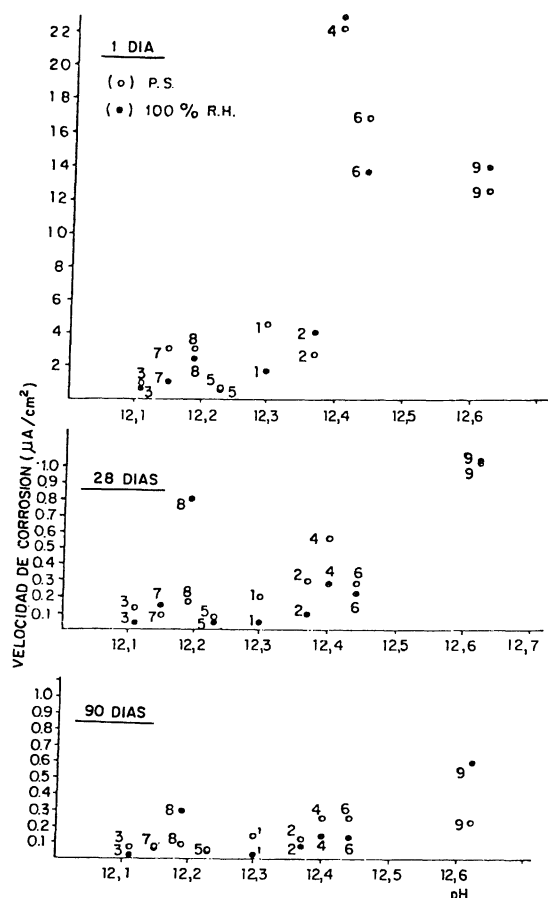


Fig. 12.—Valores de la i_{corr} y el E_{corr} a las 24 h, 28 días y 90 días en función del pH de las suspensiones de los cementos (los números corresponden a los de la tabla IV).

Comparación entre los resultados gravimétricos y electroquímicos

En la figura 14 se muestra la comparación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas a partir de los datos de R_p de los ensayos en disolución. En el presente caso, los mejores resultados se obtienen con $B = 13$ mV para el estado activo y $B = 52$ mV para el pasivo.

En la figura 15 se realiza la misma comparación para los ensayos en mortero. En este caso los mejores resultados se obtienen con un valor de $B = 26$ mV para el estado activo ($i_{corr} > 0,5 \mu A/cm^2$) y $B = 52$ mV para el pasivo. La concordancia obtenida en los ensayos en mortero es peor que en los ensayos en disolución, posiblemente debido al error que se comete, a pesar de la eliminación instrumental de la caída óhmica RI , por la elevada resistividad del mortero.

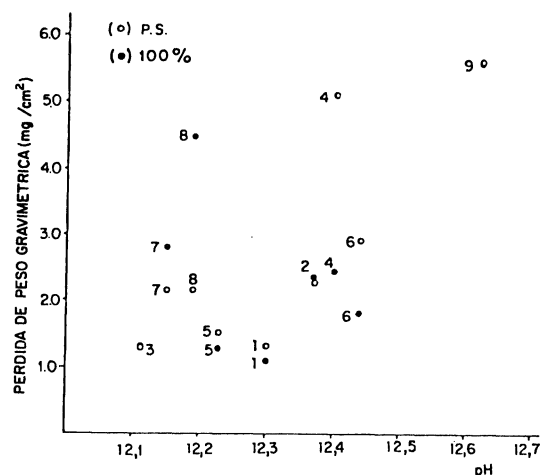


Fig. 13.—Pérdida gravimétrica en función del pH de las suspensiones de los cementos.

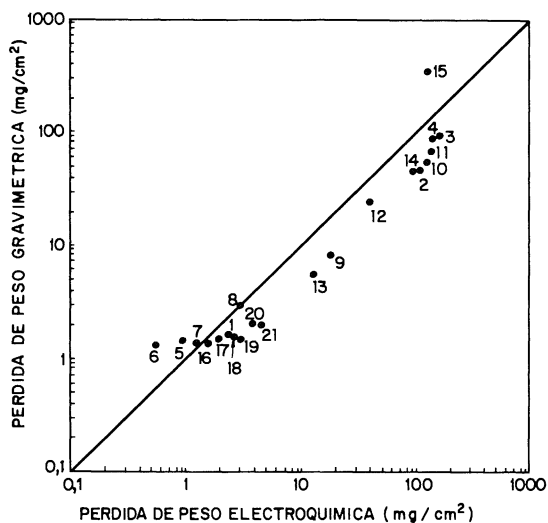


Fig. 14.—Comparación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas por vía electroquímica de los ensayos realizados en disolución.

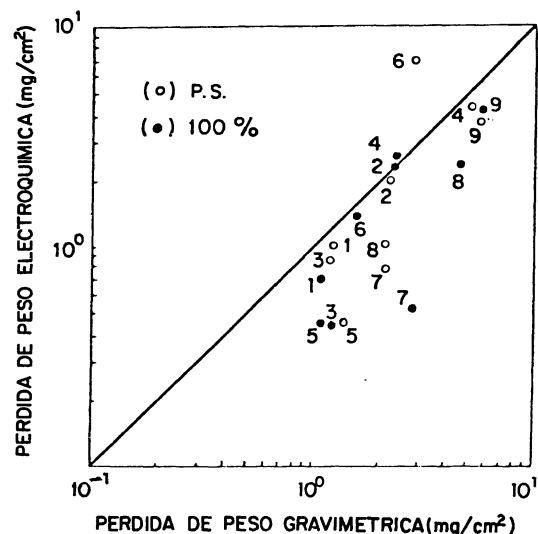


Fig. 15.—Comparación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas por vía electroquímica de los ensayos en mortero.

También es de destacar la muy aceptable concordancia entre los resultados de la figura 6, deducidos aquí por vía electroquímica y los de la figura 1 determinados por sus autores con metodología diferente.

DISCUSION

En el presente trabajo se ha podido establecer en los ensayos en disolución, que existe un pH umbral, a partir del cual con un aumento de pocas décimas de pH, la i_{corr} del acero galvanizado aumenta drásticamente.

Los ensayos en mortero, no han resultado en cambio tan concluyentes e ilustrativos como los obtenidos en disolución, debido a la limitación de no poder determinar el pH del mortero directamente y tener que recurrir a estimarlo a partir del pH de una suspensión. Es conocido que como el pH es una magnitud que varía con la dilución, los pH de las suspensiones resultan siempre inferiores a las reales, no pudiéndose seguir además, la evolución de estos últimos con el tiempo.

A pesar de ello, es evidente que las cinéticas de corrosión más elevadas y el ataque mayor lo presentan los cementos que inducen pH superiores (excepto los cementos con escorias de alto horno que contienen sulfuros), y que coinciden con un contenido en álcalis totales más elevado.

La presentación de evidencia experimental de la existencia de un pH crítico o umbral a partir del cual el galvanizado no se pasiva, es sin duda un paso de capital importancia en favor de la resolución de la controversia mantenida actualmente en torno a la estabilidad de las armaduras galvanizadas en contacto con hormigón.

Así, cementos cuyo contenido en componentes menores (Na^+ , K^+ y SO_4^- principalmente), den lugar a un pH de la fase líquida que rellena los poros del hormigón, menor o igual que este pH umbral, pasivarán al galvanizado, mientras que hormigones o morteros que presenten un pH superior, desencadenarán cinéticas de disolución tanto más intensas cuanto mayor sea dicho pH.

En este contexto es importante recordar que, en general, los cementos norteamericanos presentan un contenido en álcalis pequeño debido al grave problema de áridos reactivos existentes en algunas regiones de USA, lo que explicaría los favorables resultados obtenidos por este país en el uso de armaduras galvanizadas.

CONCLUSIONES

- El pH de una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varía con la adición de NaOH, KOH y $\text{SO}_4^{=}$ y el de una suspensión de cemento aumenta con el contenido en álcalis totales del mismo.
- Existe un pH umbral que marca una frontera entre la pasivación y la corrosión del galvanizado en contacto con un electrólito que simula la fase líquida del hormigón.
- La corrosión de las armaduras embebidas en mortero aumenta con el aumento del pH del filtrado de las suspensiones de los cementos.
- La Resistencia de Polarización ha resultado ser, una vez más, una técnica útil, rápida y relativamente exacta, que ha permitido seguir la evolución de la velocidad de corrosión.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a D. Francisco Huete la colaboración prestada en la realización de los ensayos y al Dr. J. A. González del CENIM sus interesantes sugerencias.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. C. PORTER: Concrete 8 (1976) 29.
- (2) A. R. COOK and S. F. RADTKE: Intergalv 76 (11.º Int. Galv. Conf.) Madrid Oct. (1976).
- (3) K. W. J. TREADAWAY, B. L. BROWN and R. N. COX: ASTM-STP-713 (1980) 102.
- (4) J. A. GONZALEZ, A. J. VAZQUEZ and C. ANDRADE: Matériaux et Construction (Rilem) (in press).
- (5) C. ANDRADE and J. A. GONZALEZ: Materiales de Construcción 172 (1978) 71.
- (6) J. A. GONZALEZ y C. ANDRADE: Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección 1 (1980) 15.
- (7) L. LONGUET: Silicates Industriels 7/8 (1976) 321.
- (8) P. LONGUET, L. BURGLÉN and A. ZELWER: Rev. Matér. Const. et Travaux publics 676 (1973) 35.
- (9) P. DELMAS: Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux 3 (1979) 167.
- (10) C. ANDRADE and J. A. GONZALEZ: Wertestoffe und Korrosion 29 (1978) 515.
- (11) B. ROETHEL, G. COX and W. LITTREAL: Metals and Alloys 3 (1932) 73.
- (12) W. LIEBER and J. GEBAUER: Zement-Kalk-Gips 4 (1969) 161.
- (13) G. REHM and A. LAMMKK: Betonstein-Zeitung 36, 6 (1970) 360.