

## CORROSION Y PROTECCION DE ARMADURAS

Carmen Andrade  
Dr. en Química Industrial  
Colaborador Científico IETcc

628-5

### Introducción

La corrosión es una ciencia que se empezó a desarrollar a partir de los trabajos de Ulick R. Evans y sus colaboradores que, en su laboratorio de la Universidad de Cambridge, identificaron en 1923 el mecanismo electroquímico de la corrosión acuosa de los metales.

La investigación en el campo de la corrosión de armaduras ha ido siempre muchos años con retraso respecto de los avances conseguidos en otros campos de la corrosión del acero, principalmente por la dificultad que supone el manejo de un electrolito (fase acuosa) que está encerrado en los poros de una estructura pétreo que dificulta el seguimiento visual de los procesos. Electrolito que evoluciona constantemente en el tiempo debido a la progresiva hidratación del cemento y, por lo tanto, no presenta una composición definida y fácilmente reproducible en todos sus componentes.

No fue hasta 1959 cuando tres investigadores alemanes: Kaesche (1), Baumel y Engell (2), publicaron simultáneamente ensayos en los que aplicaban, por primera vez, técnicas electroquímicas a la medida e identificación de fenómenos de corrosión metálica en contacto con hormigón.

Este hecho fue el punto de partida de un lento pero progresivo avance, que se ha acelerado bastante vertiginosamente en el último quinquenio, en el que se denota una creciente sensibilización de investigadores y gobiernos hacia esta problemática.

En 1979 se celebró el I Seminario sobre Corrosión y Electroquímica de Acero en Hormigón, al que asistieron alrededor de 30 especialistas. En este año 1982 se ha celebrado el 2.º, con similar asistencia y se está preparando para junio de 1983 una magna reunión mundial en Londres sobre «Corrosión de armaduras en las construcciones de hormigón».

En Norteamérica la «National Association of Corrosion Engineers» ha celebrado, también en este año,

un Simposio nacional sobre «La solución de los problemas de corrosión de armaduras en el hormigón».

Otro índice del creciente interés se constata en la creación y/o relanzamiento de comisiones de trabajo específicas en organizaciones tales como la RILEM, el ACI y el CEB.

En la presente exposición se tratará de hacer una revisión panorámica no profunda, sobre los fundamentos teóricos, con una enumeración de cuáles son los campos que centran el mayor interés en las investigaciones actuales. En una segunda parte se expondrán brevemente los antecedentes, objetivos y aportaciones realizadas por el Equipo en los dos Proyectos de investigación que está desarrollando en la actualidad.

No se abordarán los problemas relacionados con el comportamiento en el tiempo, en cuanto a duración de vida en servicio con suficientemente bajo nivel de riesgo, ni los métodos de reparación de estructuras corroídas. El primero de los aspectos habrá que comenzar a estudiarlo una vez que se haya cuantificado y clarificado la incidencia de los distintos factores agresivos, base imprescindible para un tratamiento estadístico y, el segundo, en este momento se sale en gran parte de las especialidades de los miembros del Equipo.

### Revisión de fundamentos teóricos

El cemento se empezó a utilizar de forma industrialmente rentable a principios de este siglo. Desde entonces el hormigón ha tenido una espectacular difusión como material de construcción debido, por un lado, al bajo precio del cemento y a la versatilidad para adaptarse a casi cualquier forma geométrica, y por otro, a la buena adherencia que se produce entre el hormigón y el acero, que ha hecho posible aprovechar la complementariedad de las propiedades mecánicas de ambos materiales: buena resistencia a compresión del hormigón y excelente resistencia a la tracción del acero.

Además de estas favorables características, el hormigón tiene también la propiedad de proteger al acero contra la corrosión de una forma estable y duradera.

Esta acción protectora es de doble naturaleza:

- En primer lugar, el hormigón es un aislante, una barrera física entre el acero y el medio externo. La impermeabilidad o compacidad y el espesor de recubrimiento del hormigón son dos características fundamentales de su capacidad protectora contra la corrosión.
- En segundo lugar, el agua que rellena los poros del hormigón debido a la naturaleza alcalina del cemento, está saturada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y contiene iones como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , que sitúan su pH en un

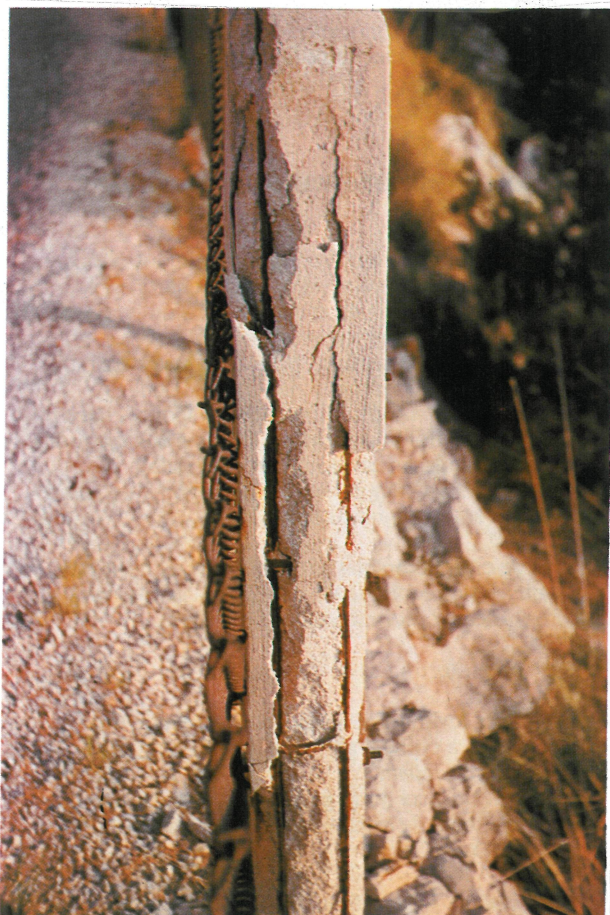
valor alrededor de 13. A este elevado pH y en presencia del oxígeno atmosférico, el acero de las armaduras se encuentra recubierto de una capa de óxidos pasivantes.

Como consecuencia, muchas estructuras de hormigón se muestran exentas de corrosión después de períodos de servicio muy prolongados. Cuando por cualquier circunstancia la situación se altera y la pasividad desaparece, las armaduras se corroen mediante un mecanismo electroquímico con una velocidad que será función de las causas que han originado el fenómeno.

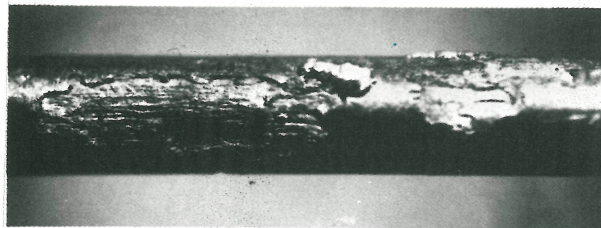
Las consecuencias de la corrosión se manifiestan en tres vertientes: a) sobre el acero, con una disminución de las capacidades mecánicas a causa de la disminución de sección; b) sobre el hormigón, al ser los productos de corrosión del acero más voluminosos que sus elementos de partida generan unas tensiones que pueden agrietar el material, y c) sobre la adherencia acero-hormigón, debido precisamente a la naturaleza expansiva de los productos de corrosión.

### Morfología de los deterioros

Son varios los factores dependientes del propio hormigón, o del medio que le rodea, que pueden desencadenar fenómenos de corrosión en las armaduras dando lugar a un ataque de tipo localizado o de tipo generalizado.



*Pequeño pilar de una barrera de protección de la carretera de acceso al cabo Formentor (Mallorca) deteriorado por la carbonatación de la pasta de cemento (no contenía cloruros)*

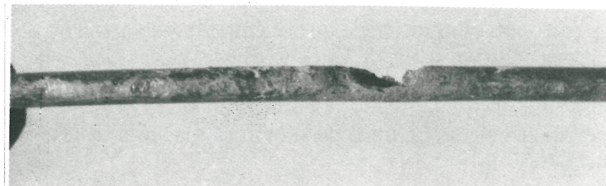


*Ataque localizado producido por adición de  $Cl_2Ca$  al hormigón, en alambre de pretensado de 3 mm de diámetro*

El localizado se caracteriza porque la capa pasivante se altera puntual o localmente. Estas zonas deterioradas actúan de ánodo, por lo que el ataque progresa en profundidad sólo en estos puntos. Puede ser provocado por:

- dosis suficientes de iones despasivantes, en especial cloruros,
- pilas de pH o aireación diferencial,
- corrientes erráticas,
- pilas galvánicas.

De estos cuatro factores enumerados son, sin duda los cloruros los responsables del mayor porcentaje de deterioros producidos sobre las armaduras.



*Otro aspecto del ataque localizado sufrido por el alambre mostrado en la figura anterior*

El otro tipo de corrosión que puede darse en las armaduras se caracteriza porque el metal se disuelve por igual, homogéneamente, en toda su superficie, debido a un descenso del pH (neutralización) de la fase acuosa presente en los poros del hormigón por su reacción con los componentes ácidos del medio (en especial el anhídrido carbónico).

La corrosión fisurante bajo tensión (C.B.T.) es una clase de corrosión localizada que aparece debido a la incubación en la superficie del metal de una microfisura, que termina provocando la rotura frágil de los alambres tesos. Se caracteriza por la rapidez y brusquedad con la que se producen los accidentes y, hasta el momento, se desconocen con exactitud las causas que provocan este tipo de deterioro.

Finalmente se quiere puntualizar que, aunque con frecuencia se producen fenómenos de corrosión, ya que son numerosos los factores que pueden incidir desfavorablemente sobre las características protectoras del hormigón, el deterioro no progresa con rapidez y se hace peligroso, más que cuando se suman varias circunstancias desfavorables. En términos estadísticos, por fortuna, es poco frecuente que la cinética del proceso progrese a suficiente velocidad como para disminuir apreciablemente la vida útil de la estructura.

De los aspectos mencionados, se están dedicando los mayores esfuerzos en la investigación de las siguientes líneas:

- Composición de la fase acuosa contenida en los poros del hormigón (electrólito). Constituida por  $OH^-$ ,  $Ca^{++}$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$  principalmente, cuya



concentración varía con el tipo y proporción de cemento y con el tiempo, de tal forma, que el pH puede tomar valores entre 12 y 14. El contenido en  $\text{Ca}^{++}$  y el pH determinan la mayor o menor estabilidad de la capa pasivante del acero.

Ya no se debe utilizar una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como réplica fiel de la fase acuosa del hormigón (3) (4).

- Límite de cloruros añadidos al hormigón que no supone riesgo de corrosión para las armaduras. Dada la multitud de características dependientes del cemento, del hormigón y del estado superficial del acero que pueden influir sobre dicho límite, no hay acuerdo sobre cuál debe ser. Se está poniendo de manifiesto la necesidad de un tratamiento estadístico de esta problemática y de hablar en términos de «riesgo». La presencia de cloruros desde el amasado siempre supone un factor de riesgo (5) (6).
- Velocidad de penetración de cloruros a través del hormigón compacto o fisurado. La creciente presencia de estructuras de hormigón en el mar ha promovido el que muchos países (Inglaterra, Francia, Noruega, Holanda, India, Brasil, ...) aborden ambiciosos programas de investigación en este área, examinando la influencia en la corrosión de armaduras de la dosificación del hormigón, el espesor de recubrimiento, la abertura de fisuras, influencia simultánea de acciones mecánicas, etc. (7) (8) (9).
- Capacidad protectora de los distintos tipos de cemento. La necesidad de ahorro de energía en la clinkerización del cemento ha llevado a algunos países, especialmente europeos, a un creciente uso de adiciones activas. La incidencia de estas adiciones sobre la tradicional capacidad protectora del hormigón hacia el acero ha sido, y está siendo estudiada, con resultados bastante controvertidos (10) (11).
- Aspectos relacionados con la C.B.T. de alambres de pretensado. Se intenta identificar las causas que provocan este tipo de corrosión en el hormigón que aún resultan desconocidas, así como la puesta a punto de un método de ensayo que reproduzca las condiciones reales (12) (13).

## Métodos de protección

Un hormigón correctamente dosificado en cemento, bien ejecutado y con un adecuado espesor de recubrimiento, es la mayor garantía de una protección estable y duradera de las armaduras. Si el hormigón es malo en alguno de los tres conceptos aludidos, difícilmente otros medios de protección adicionales podrán contrarrestar un determinado ataque.

Ahora bien, existen determinados ambientes especialmente agresivos o estructuras que por su esbeltez no es posible dotarlas de suficiente espesor de recubrimiento, que exigen, y se debían prever desde el proyecto, métodos protectores del acero complementarios.

Se han desarrollado algunos métodos de protección compatibles con las propiedades del hormigón, aunque ninguno de ellos está sancionado por una larga práctica de años. Todos presentan ventajas e inconvenientes y son aplicables sólo a situaciones específicas.

Como métodos que operan directamente sobre el acero se pueden enumerar:

- recubrimientos metálicos: galvanización;
- recubrimientos plásticos, de resinas y pinturas;
- protección catódica,

y que actúan sobre el hormigón:

- aditivos inhibidores de corrosión;
- resinas, ceras, pinturas y membranas de protección.

También se han utilizado, aunque de una forma bastante restringida, las armaduras de acero inoxidable.

En esta área, el interés de las investigaciones se ha centrado durante las dos últimas décadas en los inhibidores de corrosión (14) (15) (16) y el galvanizado de las armaduras (17) (18) (19). Los recelos y desconfianzas hacia ambos métodos de protección no se han disipado hasta el momento, y la práctica no se ha generalizado.

En la actualidad está tomando auge, promovido desde USA, el uso de epoxis, pinturas y sistemas derivados, aplicados tanto al hormigón, como a las armaduras (20) (21).

La protección catódica está demostrando ser un método eficaz para detener el progreso de la corrosión en estructuras dañadas y reparadas (22).

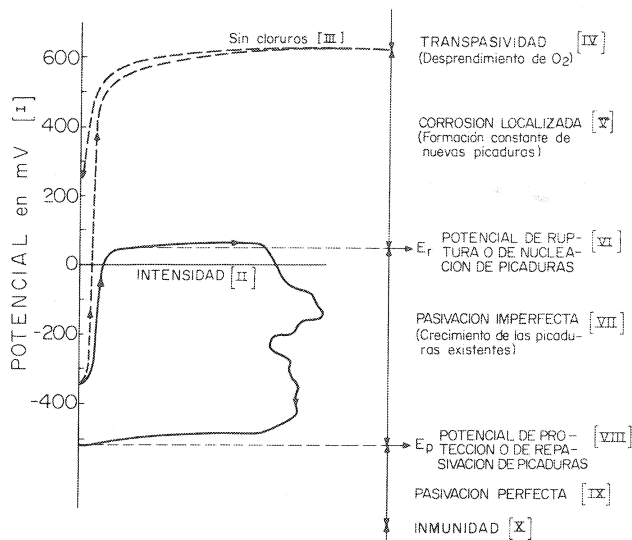
## Técnicas de medida y control

Entre las técnicas tradicionales de estudio de la corrosión se han utilizado para investigar la corrosión de las armaduras:

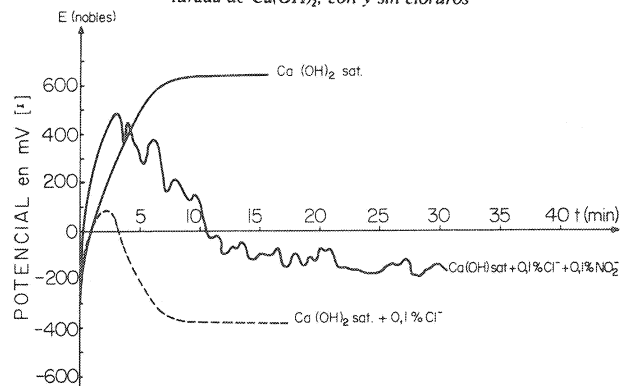
- a) El examen visual y recuento del número de picaduras o la proporción de superficie corroída.
- b) La evaluación de la pérdida de peso que sufre el acero durante el proceso de corrosión. Mediante limpieza apropiada y pesada antes y después del ensayo es posible obtener una medida cuantitativa integral del deterioro sufrido.

Como técnicas electroquímicas se ha utilizado muy ampliamente, tanto en el laboratorio como en obra, el control (frente a un electrodo de referencia) del potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , de las armaduras. Este método se patrocina en la actualidad desde EE.UU. y Dinamarca (23) para realizar «mapas de corrosividad» de tableros de puentes y, en general, de hormigón en placas. El procedimiento ha sido criticado, porque el potencial es una variable cuyas indicaciones hay que valorar muy cuidadosamente para no cometer errores. Refleja una situación de equilibrio, y no se pueden extraer de ellas consideraciones cinéticas de forma simple y directa.

También se ha utilizado, y se utiliza muy frecuentemente, el trazado de curvas de polarización en sus tres modalidades más usuales: potenciodinámicas, potencioestáticas e intensioestáticas. Consisten en registrar cómo varía el potencial con la variación de la intensidad o viceversa (24). El trazado de estas curvas invalida la muestra para posteriores medidas, por lo que resulta una técnica



Curvas potenciodinámicas trazadas sobre aceros sumergidos en disolución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ , con y sin cloruros



Curvas galvanostáticas trazadas sobre armaduras sumergidas en dis. sat. de  $\text{Ca(OH)}_2$ , sin cloruros, y con cloruros y nitritos

destruccion que obliga al uso de series numerosas de probetas si se quieren obtener resultados fiables. A pesar de que sus indicaciones son en general cualitativas y sólo válidas en términos comparativos, son un instrumento valiosísimo para complementar el estudio de problemas como: el límite de  $\text{Cl}^-$  que puede resultar agresivo, la agresividad potencial de los aditivos para hormigón, la capacidad protectora de los cementos, la determinación de las pendientes de Tafel, etc.

A partir de 1970 se comenzó a utilizar la determinación de la Resistencia de Polarización,  $R_p$ , que permite una medida no destructiva de la velocidad instantánea de corrosión y, por lo tanto, permite obtener una información sobre la cinética o intensidad del proceso que se está desarrollando sobre el metal (25).

Muy recientemente se ha comenzado a aplicar, en el hormigón, la determinación de la llamada Resistencia de transferencia,  $R_t$ , que consiste en la aplicación de un potencial en una gama de frecuencias que va desde unos pocos mHz hasta 10-25 kHz, con una amplitud máxima de 20 mV, para obtener el valor de la impedancia del sistema (26) (27).

Dadas las especiales características del hormigón como electrolito esta técnica presenta importantes dificultades para la interpretación correcta de sus resultados. Sin embargo, como permite obtener simultáneamente información sobre los mecanismos del proceso que se está desarrollando y sobre la velocidad instantánea de corrosión, resultará muy valioso profundizar en su aplicación.

Finalmente se nombrará una técnica, que se encuentra en estos momentos en sus inicios, pero que puede resultar de gran interés para el control en obra de la corrosión de armaduras, y que consiste en la medida de la variación del «ruido electroquímico». Esta técnica está siendo puesta a punto, igual que la de la  $R_t$ , en el «Corrosion and Protection Centre» de la Universidad de Manchester por el Grupo de Trabajo de Dawson, Hadkly, Callow, John y Searson (28). Consiste en el simple registro del  $E_{corr}$ , pero en unidades de microvoltios. Un tratamiento matemático especial aún no dado a conocer en su totalidad, permite relacionar el «ruido» registrado durante alrededor de 1 h, con la velocidad de corrosión.

Para el control y seguimiento en obra del estado de las armaduras, la técnica que se encuentra en este momento en un estudio más desarrollado, es la determinación de la  $R_p$  (polarización lineal), si bien exige la necesidad de utilizar testigos especiales con todos los inconvenientes que esto supone. En EE.UU. el National Bureau of Standards ha puesto a punto un aparato portátil, para las medidas a pie de obra (29). En el Instituto de Química-Física «Rocasolano» de Madrid se está desarrollando uno, con la misma finalidad.

## Investigaciones realizadas por el equipo

La corrosión de armaduras ha sido objeto del estudio e interés de diversos investigadores del IETcc desde hace bastantes años. Un estudio sistemático comenzó a realizarse en 1970, bajo la dirección del Prof. Dr. J. Calleja.

Desde entonces el equipo ha ido aumentando en personas y medios materiales, especialmente en los dos últimos años. En la actualidad está integrado por 4 investigadores, 2 ingenieros (a tiempo parcial), 3 becarios y 5 auxiliares de investigación, pertenecientes a tres Centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Instituto Eduardo Torroja, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Instituto de Química-Física «Rocasolano». Para el próximo año se espera incorporar a investigadores del Instituto de Investigaciones Pesqueras de Barcelona, para el comienzo de ensayos con agua de mar real.

## Aportaciones previas

Cuando se iniciaron las investigaciones sistemáticas en 1970, el objetivo principal se centró en poner a punto una técnica de medida no destructiva y lo más exacta posible, que permitiera superar la necesidad de realizar numerosísimas series de probetas para estudiar cada variable.

En 1973 y 1978 (25) se comunicó la puesta a punto de la Resistencia de Polarización como técnica de medida de la velocidad instantánea de corrosión de armaduras embebidas en hormigón.

Esta aportación ha sido ya reconocida internacionalmente y en la actualidad diversos grupos de trabajo están tratando de usarla.

Con los resultados obtenidos mediante esta técnica, mediante el trazado de curvas de polarización y mediante la determinación gravimétrica de la pérdida de metal, se han publicado resultados en las siguientes áreas:

- empleo de nitritos como inhibidor de corrosión en hormigones:
  - a) con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  como aditivo (30) y
  - b) sumergidos en agua de mar (31);
- corrosividad potencial de aditivos para hormigón (32);
- influencia de la humedad relativa de conservación en la



velocidad de corrosión de armaduras embebidas en morteros: carbonatados y con diversas dosis de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  (33);

- corrosión de armaduras en hormigones sumergidos en agua de mar (34);
- capacidad protectora de diversos tipos de cemento (35).

### Investigaciones actuales

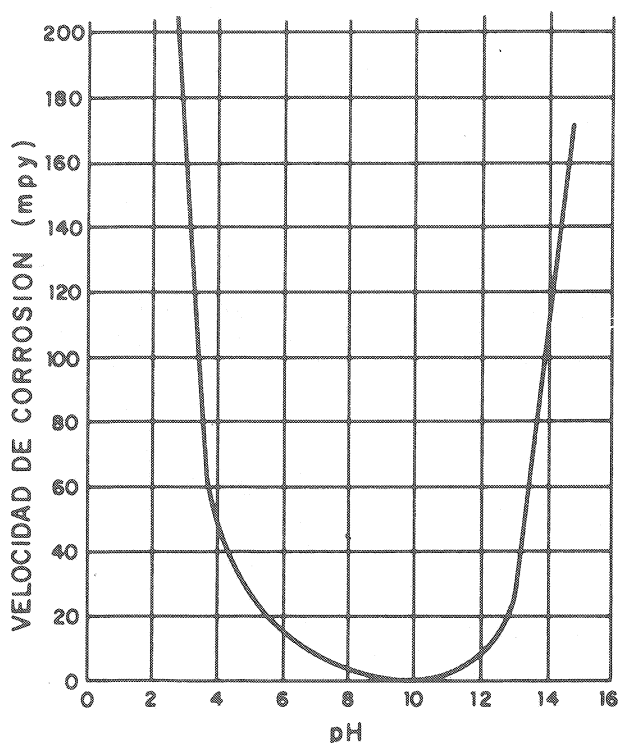
En 1980 el Equipo fue financiado por la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica para la ejecución del Proyecto de Investigación: «Corrosión y adherencia de acero galvanizado embebido en hormigón». En 1981 el CSIC ha financiado una ampliación del citado proyecto, así como otro, de alcance mucho más limitado: «Protección de armaduras mediante  $\text{NO}_2\text{Na}$  como aditivo inhibidor».

### Corrosión y adherencia de acero galvanizado embebido en hormigón

La galvanización en caliente consiste en la inmersión de la pieza de acero en un baño de zinc fundido a 440-460 °C. La duración de la inmersión es proporcional al espesor de recubrimiento que se desea conseguir, que a su vez viene fijado por la duración futura que se quiere alcanzar y que, normalmente, en procesos discontinuos suele ser de 2 a 5 min.

Este procedimiento proporciona un recubrimiento formado por una capa exterior de zinc puro y varias capas de aleaciones Fe-Zn, unidas metalúrgicamente al metal base y con unas proporciones decrecientes en Zn, desde el exterior hasta el acero.

Existe en la actualidad una importante polémica sobre si esta protección adicional de las armaduras alarga o no, significativamente, la vida útil de la estructura.



Velocidad de corrosión del zinc en función del pH (de Roetheli, Cox y Littreal)

Los principales interrogantes que plantea el uso de acero galvanizado embebido en hormigón son que al elevado pH originado por la alcalinidad del cemento, el Zn se encuentra en la zona de corrosión del diagrama de Pourbaix y por debajo de la línea de desprendimiento de hidrógeno. Esto significa que el galvanizado, al ponerse en contacto con hormigón, se corroe desprendiendo hidrógeno continuamente. Este hidrógeno puede fragilizar al acero y además, al quedar aprisionadas las burbujas del gas sobre el metal por el fraguado del cemento, se produce una menor superficie de contacto armadura-hormigón que se traduce en una menor adherencia.

Esta situación se visualiza también en la figura anterior donde se representa el pH del medio frente a la velocidad de corrosión del Zn. A partir de un  $\text{pH} \geq 12,5$ , es cuando la cinética de corrosión aumenta de forma exponencial.

En la práctica, esta corrosión no progresa indefinidamente, ya que los productos de corrosión son insolubles (hidroxocincato de calcio) provocando capas protectoras que terminan pasivando las armaduras. En esta pasivación del galvanizado en medios muy alcalinos es en la que se basan los que propugnan su compatibilidad con el hormigón, unida al hecho de que los productos de corrosión del Zn son poco expansivos con la consiguiente disminución del riesgo de fisuración del hormigón.

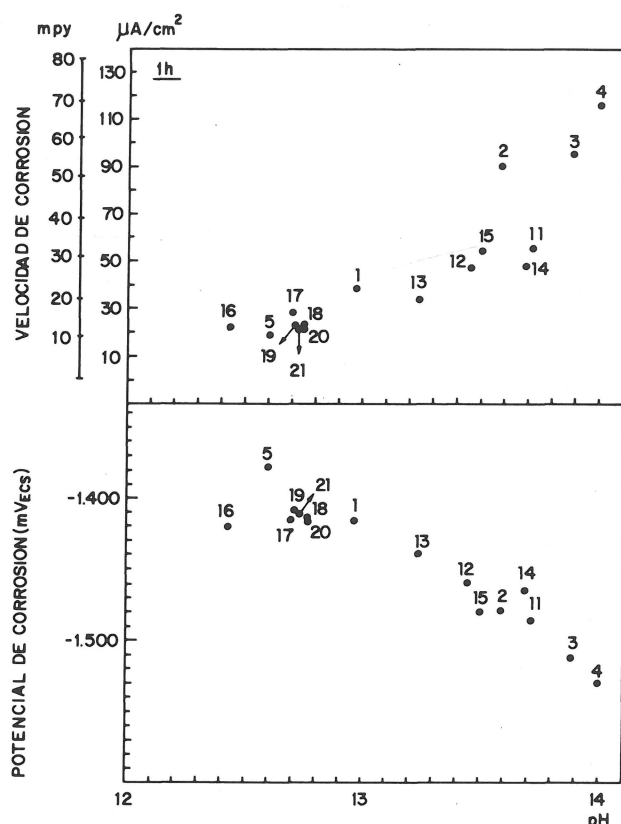
La dispersión de los resultados es fruto de que algunos autores aseguran que la pasivación no se genera, y que la cinética es tal, que en pocos años se produce la disolución completa del recubrimiento galvanizado.

El interés de abordar un Proyecto de Investigación con esta temática se centra en que a nuestro país, con una longitud de costas muy notable, le interesa encontrar métodos de protección metálica que ahorre las sumas invertidas al año en reparaciones y reconstrucciones. Por otro lado, España es rica en minerales de zinc, y en este momento están infrutilizadas las instalaciones de producción de este metal; la galvanización de las armaduras en obras en contacto con medios marinos, supondría un aumento del mercado interior y exterior de este metal, que algunos estudios económicos han situado en un 12-25 % del consumo interno actual de zinc dedicado a galvanización.

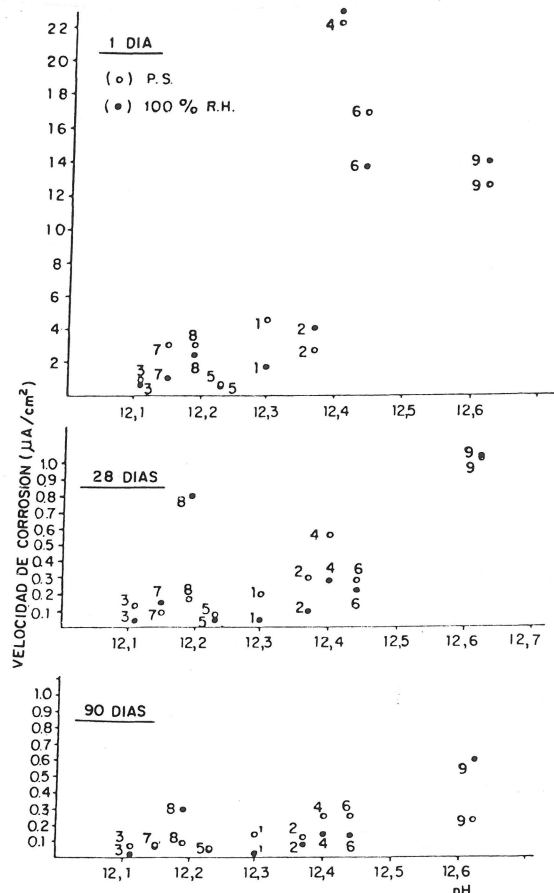
Los objetivos de carácter científico se centraron en la identificación y cuantificación de las variables que pasivan de forma durable al acero galvanizado en contacto con hormigón, es decir, en encontrar la causa de la polémica planteada y de los resultados contradictorios, así como en estudiar el comportamiento del galvanizado en hormigones en contacto con agua de mar y comprobar la adherencia galvanizado-hormigón a plazo medio (5 años).

La situación actual de las investigaciones ha permitido cumplir gran parte de los objetivos planteados, aunque durante el desarrollo se han ido estableciendo unos nuevos, que hacen que el volumen de trabajo que queda por realizar sea todavía importante.

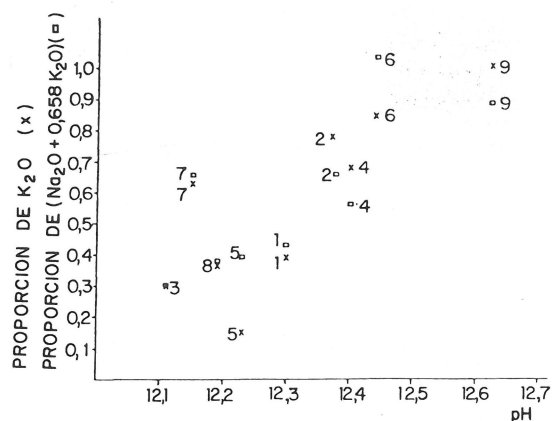
Se ha logrado identificar y se está tratando de cuantificar tres variables que hasta el momento parecen ser las únicas responsables de los resultados contradictorios reseñados: tipo de cemento, tipo de estructura metalográfica del recubrimiento galvanizado y humedad de conservación del hormigón. La primera y la última no



Velocidad de corrosión de armaduras galvanizadas en función del pH de diferentes disoluciones



Velocidad de corrosión de armaduras galvanizadas embebidas en mortero fabricado con diferentes cementos (el valor del pH se determinó en las suspensiones de los cementos)

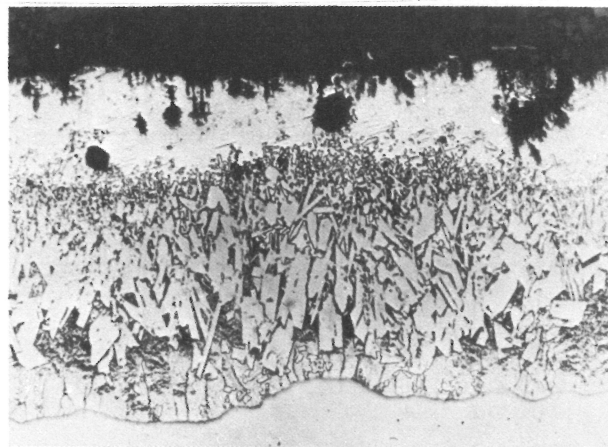


pH de las suspensiones de cemento en función del contenido en  $K_2O$  o en álcalis totales expresado como  $(Na_2O + 0,658 K_2O)$

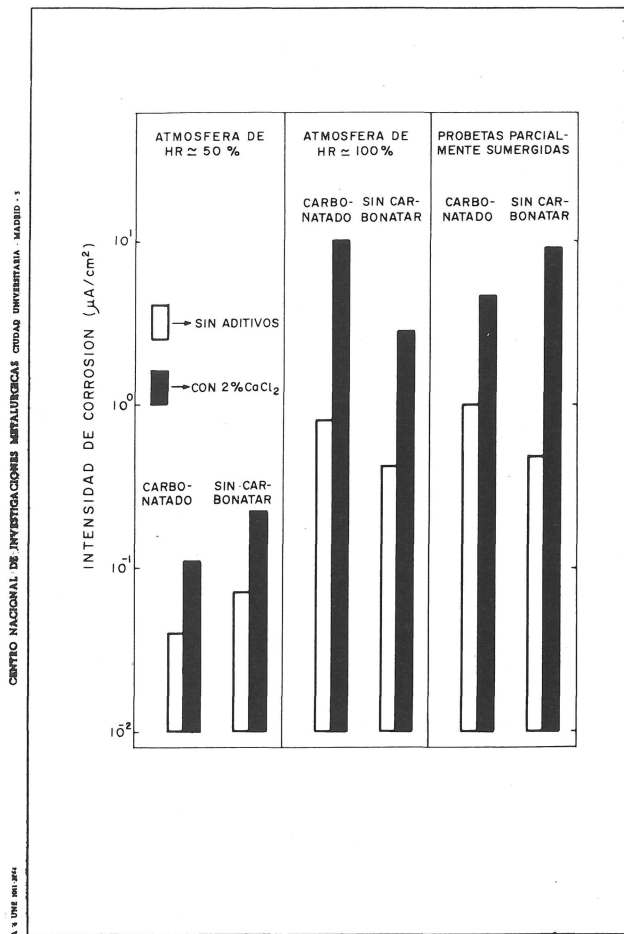
ejercen influencia significativa en el caso del acero sin proteger (la segunda no interviene), por lo que los investigadores que han abordado el tema las han pasado por alto. Sobre la segunda, si habían incidido antes investigadores alemanes.

El tipo de cemento en nuestros ensayos ha resultado de transcendental importancia, por el hecho de que es el contenido en  $Na^+$  y  $K^+$  el que finalmente fija el pH de la fase acuosa contenida en los poros del hormigón (electrolito) y, por lo tanto, el contenido en  $Ca^{++}$  de la misma. pH y concentración de  $Ca^{++}$  han evidenciado ser determinantes de la formación o no de hidroxycincato cálcico (producto de corrosión pasivante) sobre el galvanizado. Así, cementos cuyo contenido en componentes menores ( $Na^+$ ,  $K^+$  y  $SO_4^{--}$  principalmente), den lugar a un pH de la fase acuosa menor o igual a un pH límite ( $13,1 \pm 0,1$  en nuestros ensayos) pasivaran al galvanizado, mientras que hormigones o morteros que presenten un pH superior, desencadenarán cinéticas de disolución tanto más intensas cuanto mayor sea dicho pH. Estos resultados han sido comunicados en dos Congresos Internacionales (36) y han sido acogidos con gran interés. Una traducción se ha efectuado recientemente en la Revista «Materiales de Construcción».

En cuanto a la estructura metalográfica del recubrimiento galvanizado se ha comprobado que no ejerce una influencia decisiva más que en presencia de cloruros, ya que en hormigones simplemente carbonatados o sin contener estos iones, las diversas estructuras galvanizadas ensayadas



Micrografía ( $\times 300$ ) de un recubrimiento galvanizado en contacto con un mortero fabricado con un cemento de elevado contenido en álcalis

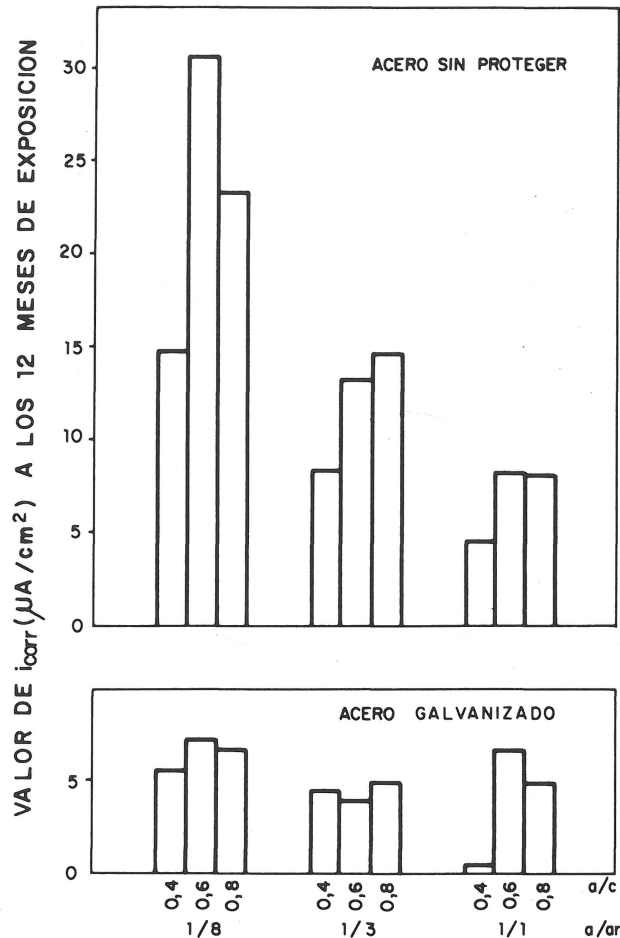


Efecto de los cloruros, la carbonatación y las condiciones de conservación, sobre la velocidad de corrosión de armaduras de acero galvanizado, a los 15 días de permanecer en cada una de las condiciones de conservación reseñadas

(un total de nueve) no han presentado diferencias dignas de reseñar. Se ha podido comprobar que en ausencia de cloruros, se disuelve únicamente la capa  $\eta$  de zinc puro. En presencia de cloruros parte de los ensayos están en curso y aún es prematuro recomendar una determinada estructura como la idónea. Los primeros resultados en este campo han sido comunicados en la última Semana Europea de Corrosión (Budapest), oct. 1982 (37).

En cuanto a la influencia de la HR de conservación se ha comprobado que en general se corroen hasta 10 veces más intensamente las probetas conservadas en humedades cercanas al 100 % que las que se conservan parcialmente sumergidas en agua. Una explicación completa al fenómeno no se ha encontrado. Todo parece indicar que la humedad influye en el pH de la fase acuosa y en la disponibilidad de oxígeno para la reacción catódica. También sobre esta variable (combinada con el efecto de la carbonatación del mortero) se han efectuado dos recientes publicaciones (38) (39).

En cuanto al estudio de la durabilidad del galvanizado en hormigones sumergidos en agua de mar se pudo comprobar, y se comunicó en el 8.º Congreso Internacional de Corrosión Metálica (34), que en ensayos de un año de duración, la velocidad de corrosión de redondos galvanizados era sensiblemente inferior a la de redondos gemelos sin galvanizar, por lo que en principio, y con los



Densidad de corriente de armaduras galvanizadas y sin proteger a los 12 meses de sumergidos los morteros, con diferentes relaciones a/c y c/ar, en agua de mar artificial

materiales (cemento y galvanizado) utilizados, puede esperarse que el galvanizado alargue la vida útil de la armadura en ambientes marinos.

En cuanto a la adherencia también se ha comprobado en los ensayos de corta duración (28 días), que el galvanizado, en general, presenta una menor adherencia al hormigón que el acero sin galvanizar, si bien en todos los casos los valores se situaron por encima del mínimo que señala la normativa vigente. La adherencia mejora y se sitúa a veces en valores similares a los del acero sin galvanizar, cuando se añaden al hormigón cromatos que inhiben el desprendimiento de hidrógeno.

Se puede resumir con la perspectiva de los ensayos efectuados que el galvanizado puede resultar un material que alargue la vida útil de la armadura situada en ambientes marinos, siempre que se utilice un cemento bajo en álcalis (menos de 0,6 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente) y una estructura de galvanizado con capa  $\eta$  gruesa. Es de esperar mejor comportamiento en las zonas total o parcialmente sumergidas, que en las situadas en la zona de mareas o inmediatamente sobre ella. Todavía se mantienen incertidumbres sobre el comportamiento del galvanizado cuando el cloruro se añade en el momento del amasado. Finalmente, resulta el galvanizado una protección muy eficaz en hormigones carbonatados.



## Protección de armaduras mediante $\text{NO}_2\text{Na}$ como aditivo inhibidor

Los inhibidores de corrosión han sido utilizados como método de protección de armaduras, añadidos como aditivo al agua de amasado del hormigón.

En comparación con otros métodos de protección de armaduras presentan como ventajas:

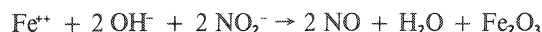
- a) No se necesita para su aplicación mano de obra especializada.
- b) No resultan comparativamente demasiado costosos.

Sus principales inconvenientes son:

- a) que su acción puede dejar de ser eficaz con el tiempo;
- b) que es necesario calcular la concentración crítica mínima en función de la dosificación del hormigón, el estado superficial del acero y la agresividad del medio (humedad relativa y proporción de cloruros máxima previsible);
- c) deben ser totalmente compatibles con el hormigón, es decir, no deben modificar las características físico-químicas y mecánicas de éste, lo que supone una restricción considerable del número de inhibidores a poder utilizar.

Hasta el momento los que han resultado más compatibles y eficaces han sido el  $\text{NO}_2\text{Na}$  y el  $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$ .

El mecanismo inhibidor de los  $\text{NO}_2^-$  en el hormigón parece ser que consiste en que reaccionan con los iones ferrosos para dar un óxido férrico estable, compacto y adherente

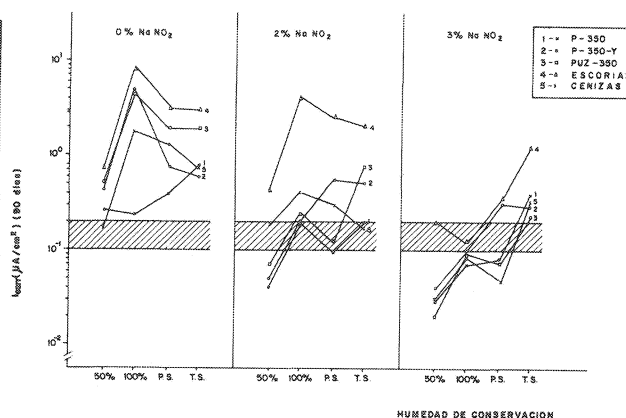


Este óxido tiene unas características pasivantes tales, que se necesita mayor proporción de cloruros para destruir la capa de pasividad que se forma sobre las armaduras.

Donde parece que más se utiliza este inhibidor es en la URSS, debido a la necesidad de hormigonar a temperaturas muy bajas, lo que les obliga utilizar, entre otros sistemas, aditivos anticongelantes a base de cloruros. Los soviéticos usan una mezcla de  $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$  y  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  que obtienen como subproducto de la fabricación del ácido nítrico, al pasar los gases de escape por una lechada de cal. La proporción óptima de  $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$  la sitúan en una relación 1 : 1.

Se ha comprobado que la incidencia de hasta 2-3 % de  $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$  y  $\text{NO}_2\text{Na}$  sobre las características físico-químicas y mecánicas del hormigón es pequeña: aumenta algo la trabajabilidad, reduce la cantidad de agua necesaria para pasta de consistencia normal, acelera muy ligeramente el fraguado y mejora en algunos casos las resistencias mecánicas. El ión  $\text{Na}^+$  aportado por el  $\text{NO}_2\text{Na}$  puede ser, en cambio, perjudicial con respecto de determinados áridos y cementos.

La principal objeción que se pone al uso de los nitritos como inhibidores es que se desconoce cuánto tiempo dura su acción protectora y que, añadidos en cantidad inferior a la óptima, pueden intensificar la corrosión en lugar de inhibirla.



Valor de la densidad de corriente de armaduras embebidas en mortero con diferentes contenidos de nitrato sódico, fabricados con cinco tipos de cemento diferentes, y conservados en cuatro humedades, durante 90 días

H.R.		HUMEDAD DE CONSERVACION			
CEMENTO		50 %	100 %	P.S.	T.S.
%NO <sub>2</sub> Na					
P-350	0				
	2				
	3				
P-350-Y	0				
	2				
	3				
PUZ-350-I	0				
	2				
	3				
S-350-I	0				
	2				
	3				
PUZ-350-II	0				
	2				
	3				

CORROSION TOLERABLE

CORROSION INADMISIBLE

Panorámica del previsible comportamiento de las armaduras sometidas a las condiciones mencionadas en la figura anterior

El objetivo del Proyecto subvencionado a este Equipo por el CSIC se centra, tomando como punto de partida ensayos realizados con anterioridad, en comprobar si este inhibidor es capaz de bloquear la acción corrosiva desencadenada:

- a) por el amasado con agua de mar,
- b) por la penetración de cloruros desde el exterior del hormigón,

c) la carbonatación de la pasta de cemento.

Se utilizarán como variables: el grado de humedad relativa ambiental, el tipo y la proporción de cemento.

En los 10 meses transcurridos se han abordado aspectos relacionados con el objetivo a). Se ha planteado un ensayo de 100 días de duración (suficiente para observar la evolución previsible de la velocidad de corrosión de las armaduras), en el que se ha estudiado el comportamiento de cinco tipos de cemento: portland puro, portland contra yesos, siderúrgico y puzolánico (con puzolana natural y con cenizas volantes), y cuatro humedades de conservación: 50 % de HR, 100 % HR, parcial y totalmente sumergidas las probetas.

Las conclusiones provisionales a las que se ha llegado se resumen en las dos figuras de la página anterior.

- El amasado con agua de mar desarrolla notables velocidades de corrosión en las armaduras.
- El bloqueo del ataque es completo con todos los cementos, cuando se añade un 3 % de  $\text{NO}_2\text{Na}$  al agua de amasado, excepto en los morteros conservados completamente sumergidos. La humedad es, pues, una variable crítica.
- Dosis insuficientes de nitrito sódico no han intensificado la corrosión. En todas las condiciones del ensayo el inhibidor ha reducido el área corroída y la pérdida de material sufrida.
- Los distintos cementos han permitido diferentes velocidades de corrosión, siendo el siderúrgico con el que el  $\text{NO}_2\text{Na}$  ha resultado menos eficaz.

## Bibliografía

- (1) H. KAESCHE - Zement-Kalk-Gips 12,7 (1959) 289.
- (2) A. BAUMEL, H.J. ENGELL - Archiv. Eisenhüttenwesen 30,7 (1959) 417.
- (3) P. LONGUET - Silicates Industriels 7/8 (1976) 321.
- (4) P. DELMAS - Rev. Matériaux de Const. 702,5 (1976) 291.
- (5) R. CIGNA, G. SCHIPPA - L'Industria Italiana del Cemento 9 (1967) 645.
- (6) K. TUUTTI - Nordisk Betong 5 (1976) 33.
- (7) A.W. BEEBY - Int. Symposium on the Behaviour of off-shore concrete structures - Brest (France) - Oct. 1980.
- (8) O.E. GJØRV, Ø. VENNESLAND - Cement and Concrete Research 9 (1979) 229.
- (9) M. KAVYRCHINE, J.P. PEYRONNET, J. TRINH - Colloque International sur les structures en mer. Rio de Janeiro Oct. 1979.
- (10) V. VAN DEN BOSCH - Silicates Industriels 4/5 (1977) 145.
- (11) Z. SCISLEWSKI - Cahiers du C.S.T.B. n.º 165 - Dec. (1975).
- (12) M. BRACHET - Annales de L'ITBTP 267 (1970) 83.
- (13) J. CLIMENT - Hormigón y Acero 130 (1979) 98.
- (14) K.W.J. TREADAWAY, A.D. RUSSELL - Highway and Public Works 63, 9 (1968).
- (15) D. BRIESEMANN - Zement-Kalk-Gips 2 (1973) 88.
- (16) G.P. INOZENTSEV, V.B. RATINOV - Beton i Zhelezobeton 4 (1971) 23.
- (17) W. LIEBER, J. GEBAUER - Zement-Kalk-Gips 4 (1969) 161.
- (18) C.E. BIRD - Corrosion, Prevention and Control 7 (1964) 17.
- (19) I. CORNET, B. BRESLER - ASTM - STP 713 (1980) 160.
- (20) J.E. SLATER - Materials Performance 6 (1979) 34.
- (21) J.R. CLIFTON - Materials Performance 5 (1976) 14.
- (22) HEUZE - 8.º Int. Congress of Metallic Corrosion. Mainz (1981).
- (23) H. ARUP - Symposium on Quality control of concrete structures - Rilem Stockholm - Junio 1979.
- (24) J.L. CHEVALIER, P. PEGUIN - Cahiers du C.S.T.B. n.º 113. Oct. (1970).
- (25) C. ANDRADE, J.A. GONZALEZ - Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 515.
- (26) D.G. JOHN, P.C. SEARSON, J.L. DAWSON - British Corrosion Journal 2 (1981) 102.
- (27) F. WENGER, J. GALLAND, L. LEMOINE - Int. Symposium on Behaviour of off-shore concrete structures - Brest (France) Oct. 1980.
- (28) K. HLADKY, J.L. DAWSON - Corrosion Science 3 (1982) 231.
- (29) E. ESCALANTE, S. ITO, M. COHEN - NBSIR 80-2012 - Federal Highway Administration - Paving and structural Materials Group.
- (30) C. ANDRADE - Cuaderno de Investigación del ITCcc n.º 30.
- (31) C. ANDRADE, J.A. GONZALEZ - V Asamblea del CENIM - Madrid Oct. 1981.
- (32) C. ANDRADE, J.A. GONZALEZ - Cuaderno de Investigación del IETcc n.º 33.
- (33) J.A. GONZALEZ, S. ALGABA, C. ANDRADE - British Corrosion J. 3 (1980) 135.
- (34) C. ANDRADE, G. JAUREGUI, J.A. GONZALEZ - 8.º Int. Cong. of Metallic Corrosion - Mainz - Sep (1981) - Vol. II pág. 1372.
- (35) C. ANDRADE, J.A. GONZALEZ - Symposium sobre «Laitiers et ciments aux Ajouts - Mons (Bélgica) Sep. 1981.
- (36) C. ANDRADE, MACIAS - 13th Galvanizing Conference - Londres, Mayo (1982) y II Seminar on Electrochemistry and Corrosion of Steel in Concrete - Copenhagen - Mayo (1982).
- (37) J.A. GONZALEZ, G. JAUREGUI, A.J. VAZQUEZ, C. ANDRADE - Conference Eurocorr 82 - Budapest - Oct. (1982).
- (38) J.A. GONZALEZ, C. ANDRADE - British Corrosion J. 1 (1982) 21.
- (39) J.A. GONZALEZ, A.J. VAZQUEZ, C. ANDRADE - Matériaux et Construction 88 (1981) 271.

\* \* \*