

FACTORES CONTROLANTES DE LA VELOCIDAD DE CORROSION DE LAS ARMADURAS EMBEBIDAS EN MORTEROS DE CEMENTO

A. Molina, C. Andrade,
C. Alonso y J.A. González
Centro Nacional de
Investigaciones Metalúrgicas
Madrid, España

RESUMEN

Se aportan nuevos resultados experimentales que indican que, cuando se rompe la pasividad de las armaduras por la presencia de cloruros, es la resistividad del material de construcción, y no el acceso del oxígeno por difusión hasta la superficie del acero, el parámetro que parece controlar la cinética de corrosión. El contenido en humedad de los poros del mortero u hormigón pasa a desempeñar entonces un papel importantísimo, pues es la variable que más influye en la resistividad del medio.

Cuando las armaduras permanecen en el estado pasivo, la velocidad de corrosión es prácticamente independiente de la resistividad del material de construcción, es decir, de las modificaciones del medio ambiente.

ABSTRACT

New experimental results are given which indicate that, when the passivity of the rebars is broken down, because of the presence of chloride ions, is the resistivity of the construction material and not the passage of oxygen by diffusion to the steel surface, the parameter which seems to control the corrosion kinetics. The humidity content of the pores in the mortar or concrete play an important role because it is the variable which is the most important factor in the resistivity of the medium.

When the reinforcing steel maintain the state of passivity, the corrosion rate is practically independent of the resistivity of the material of construction, that is to say, of the modifications of the surrounding medium.

INTRODUCCION

Es un hecho perfectamente conocido que un hormigón correctamente dosificado y ejecutado garanti-

za la pasividad de las armaduras y, con ello la durabilidad de las estructuras de hormigón armado.

Pero también resulta conocido que existen circunstancias bajo las cuales se rompen localmente, o en amplias zonas, las películas pasivantes, provocando un deterioro acelerado de las estructuras. Para que este riesgo potencial se convierta en real es imprescindible la presencia del algún factor "desencadenante" de la corrosión, capaz de provocar la transición pasividad-actividad en las armaduras. Aunque existen más factores desencadenantes, los responsables de la inmensa mayoría de los fallos son: la presencia, en cantidad suficiente, de iones despasivantes, esencialmente los cloruros y la carbonatación del hormigón (1).

Ahora bien, el que la corrosión se desencadene no significa que progrese a una velocidad peligrosa, la cinética de ataque resulta decisivamente condicionada por los factores "acelerantes", que no pueden por sí solos (en ausencia de los factores desencadenantes) provocar el fenómeno, pero que lo controlan cuando se produce. Los factores acelerantes por excelencia son: el oxígeno disuelto en la fase líquida del hormigón (la solución de los poros) y la humedad que garantiza la presencia de dicha fase. Sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad en el hormigón, no es termodinámicamente posible la corrosión de las armaduras y, sin sobrepasar una cantidad mínima crítica, no es posible que se desarrolle a una velocidad apreciable (1).

Es una idea bastante difundida que la corrosión en estado activo en las estructuras de hormigón es gobernada por la difusión del oxígeno hasta las armaduras (2)(3). Sin embargo, ciertos hechos experimentales parecen demostrar que este tipo de control es mucho menos frecuente de lo que se cree. En esta comunicación se aportan nuevos resultados que indican que, en presencia de cloruros, es la resistividad del medio y no la difusión del oxígeno, el parámetro que controla la cinética de corrosión.

TECNICA EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Técnica experimental

Se utilizaron probetas de mortero de 2,5; 5,8

cm, fabricadas con relación cemento/arena = 1/3 y agua/cemento = 0,5, con dos redondos de acero liso embebidos en ellas.

Los redondos se lijaban hasta eliminar cualquier resto de óxido de su superficie antes de fabricar las probetas y su cinética de corrosión se estimó a partir de medidas de resistencia de polarización, utilizando valores intermedios de la constante B de la fórmula de Stern ($I_{corr} = B/R_p$), 26 mV para el acero en estado activo y 52 mV para el estado pasivo.

Tanto el tipo de probeta, como la técnica de medida y la forma de proceder son idénticas a las utilizadas previamente, pudiendo ampliar detalles en trabajos anteriores (4)(5)(6).

Comprobada repetidamente la aceptable concordancia entre las determinaciones gravimétricas de la corrosión y las estimaciones electroquímicas derivadas de las medidas de R_p (4)(5)(6), en este trabajo se comparan estas últimas con las variaciones en la resistividad y peso de las probetas de mortero, derivadas de la adsorción-desorción de humedad en la superficie de su red de poros, con el fin de precisar el parámetro controlante del proceso de corrosión de las armaduras en el hormigón.

Para conseguir el objetivo propuesto, se siguió la variación con el tiempo de la i_{corr} de los redondos (I_{corr}/S), de la resistencia compensada por el "positive feed-back" del potencióstato y del cambio en peso de las probetas de mortero (expresado en % del peso de las probetas en una atmósfera del 40% HR) al exponerlas, al término de aproximadamente un año de permanencia en un ambiente de HR = 100%, a una atmósfera seca del 40% de HR, hasta alcanzar un estado estacionario y, nuevamente, a una atmósfera saturada de humedad hasta volver a un grado de humidificación próximo al de partida. Al mortero se le había adicionado, en una serie de probetas, el 2% de $CaCl_2$, en relación al peso de cemento, para asegurar la pérdida de pasividad de las armaduras, mientras que otra serie de probetas se fabricó sin adiciones de cloruros.

RESULTADOS

En la figura 1 (a, b y c) se refleja la evolución con el tiempo de las variables controladas, las i_{corr} , la resistencia compensada por el potencióstato y la variación en peso de las probetas, respectivamente, para el caso de morteros con adiciones del 2% de $CaCl_2$.

La figura 2 (a, b y c) recoge una información idéntica pero para el caso de probetas de mortero sin adiciones de cloruros.

En presencia de cloruros, los ciclos de i_{corr} y de la resistencia compensada son como imágenes especulares uno del otro, poniendo en evidencia una proporcionalidad inversa entre ambos parámetros, que se aprecia más claramente en la figura 3. En

cambio, en ausencia de cloruros, cuando las armaduras permanecen en el estado pasivo, la velocidad de corrosión parece totalmente independiente de la resistividad del medio (figuras 2a y 2b), situación que se refleja, asimismo, en la figura 3.

Las adiciones de cloruros actúan sobre la resistividad del mortero disminuyéndola, tal como se muestra en la figura 4. No obstante el efecto cuantitativo de este factor es de importancia secundaria, en comparación con el efecto de la humedad ambiental (o grado de saturación de los poros), variable que parece ser la de mayor influencia en la resistividad del mortero, según puede apreciarse en la figura 5.

DISCUSION

Generalmente se considera que es el acceso de oxígeno hasta las armaduras el factor que controla la cinética de corrosión del acero embebido en el hormigón (2) (3), idea que fue puesta en duda, por los autores del presente trabajo, ya en 1980 (4), aportando datos cuantitativos que parecían apoyar la existencia de un control anódico del proceso de corrosión, al menos bajo condiciones de abundancia oferta de oxígeno. Más recientemente, Page y Havdahl (7), al analizar las relaciones entre E_{corr} e i_{corr} en pastas de cemento con adiciones de sílice, llegan también a la conclusión de que es la disolución anódica del hierro y no la reducción catódica del oxígeno la etapa controlante del proceso de corrosión.

Si la reducción del oxígeno fuera el único proceso catódico posible, al romperse la pasividad de las armaduras, cualquiera que fuese la causa, la velocidad límite de corrosión vendría fijada por la velocidad de acceso del oxígeno hasta ellas. Bajo este supuesto, a probetas de mortero con las dimensiones de las utilizadas en los ensayos, con un espesor de recubrimiento próximo a 1 cm y con una relación agua/cemento = 0,5, les corresponderían flujos de oxígeno, de acuerdo con los datos de la figura 6, debida a Gjørsv (8), de unos $5 \cdot 10^{-13}$ mol/cm².s. Este flujo es capaz de provocar unas pérdidas de hierro de 1,76 mg/cm².año, equivalentes a una $i_{corr} = 0,2 \mu A/cm^2$, aproximadamente.

Como prueba la figura 1a, o datos de anteriores trabajos (4)(5)(6), este máximo teórico de la velocidad de corrosión se sobrepasa frecuentemente en un orden de magnitud. Esta repetida comprobación induce a pensar que, en contradicción con las ideas tradicionalmente aceptadas, la corrosión en el sistema acero/hormigón está, también frecuentemente, bajo control anódico, como ya se sugirió en anteriores trabajos (4)(5), aportando aquí nuevos datos cuantitativos en apoyo de dicha sugerencia.

Bajo condiciones que destruyen la pasividad de las armaduras la resistividad del mortero u hormigón pasa a desempeñar, al menos en las condicio-

nes experimentales del presente trabajo, un papel determinante en el control de la cinética del proceso. El testimonio de la figura 3 es, a este respecto, lo suficientemente elocuente.

En ausencia de factores desencadenantes de la corrosión, o cuando el nitrito compensa su acción (4), las capas pasivantes protegen las armaduras, imponiendo una i_{corr} pequeña, del orden de 10^{-2} $\mu A/cm^2$ (figura 2a), prácticamente independiente de la resistividad del mortero, es decir de las variables del medio ambiente que condicionan dicha resistividad, esencialmente el grado de saturación de los poros del material de construcción (figura 5).

El control por resistencia en el estado activo explica la ausencia de deterioros apreciables de las estructuras de hormigón armado en ambientes secos, aún en el caso de que el material de construcción esté carbonatado o contenga cantidades considerables de cloruros. En atmósferas suficientemente secas la resistividad del medio puede suponer un impedimento a la corrosión comparable al representado por las capas pasivantes (figura 3).

La selección de resultados aquí reunida está en completa concordancia con indicaciones de otros autores como Stratfull (9) y Gjorv (8), quienes señalan que no son de temer problemas de corrosión en las estructuras de hormigón armado cuando en las condiciones de servicio su resistividad exceda de $50-70 \cdot 10^3 \Omega \cdot cm$, valores normales para un grado de saturación del hormigón del 40%, aproximadamente, (8).

En cambio, el oxígeno que alcanza la superficie del acero por difusión se convierte en el factor controlante del ataque en las estructuras sumergidas, con la red de poros totalmente saturada de agua y resistividades comparativamente muy bajas.

Esto explica el hecho, frecuentemente comprobado, de una disminución de la i_{corr} al pasar de exposición en atmósferas muy húmedas a probetas totalmente sumergidas; con menores ofertas de oxígeno y mayor resistencia a su difusión.

Un factor considerado como muy importante por los investigadores sobre el tema es el espesor del recubrimiento de hormigón, para el que todas las normalizaciones fijan valores mínimos, dependientes de la calidad del hormigón y las condiciones de exposición. Sin embargo, esta barrera física tiene una eficacia relativamente moderada frente a los factores "acelerantes" de la corrosión de las armaduras: las disponibilidades de agua y oxígeno. En la figura 6 puede observarse que al pasar de recubrimientos de 1 cm a otros de 7 cm el flujo de oxígeno se reduce sólo por un factor inferior a 3. La permeabilidad al agua es todavía mayor, favorecida por fenómenos de capilaridad, que hacen que la red de poros se comporte como una esponja. Además, la inercia del hormigón a secarse es mucho mayor que a humectarse, por lo que, a profundidades de muy pocos centímetros, suele permanecer húmedo la mayor parte del tiempo, a no ser que el ambiente exterior permanezca constantemente seco.

Tampoco debería influir apreciablemente en la velocidad de corrosión el espesor del recubrimiento cuando se rompe la pasividad y se produce un control por resistencia. Sin embargo, las exigencias de las normas están plenamente justificadas, porque el escudo o barrera física adquiere toda su razón de ser con los factores "desencadenantes" de la corrosión. Respecto de la carbonatación puede afirmarse que los hormigones bien dosificados, densos y correctamente ejecutados son prácticamente incarbonatables (2). Asimismo, combinando adecuadamente la penetrabilidad del hormigón y el espesor del recubrimiento puede impedirse el acceso de cloruros a nivel de la armadura, en cantidad suficiente para romper la pasividad, durante períodos muy prolongados de tiempo, retrasando la iniciación de la corrosión lo suficiente para garantizar la vida en servicio exigida en proyecto (10). Esto explica, por ejemplo, la decisiva importancia del espesor y calidad del recubrimiento de hormigón en las estructuras marinas.

Para que los hechos aquí expuestos acabaran de encajar en las ideas tradicionales, habría que explicar el proceso catódico capaz de justificar i_{corr} unas 10 veces superiores a las permitidas por la velocidad límite de difusión del oxígeno, lo que sugiere la posible participación de alguna semirreacción catódica distinta de la reducción del oxígeno disuelto en la fase líquida de los poros.

En este sentido, si se acepta sin reservas que el pH puede descender varias unidades en las picaduras y su entorno inmediato (7) (11), ¿por qué no aceptar que una parte de la superficie de las picaduras actúa como cátodos locales muy activos, con desprendimiento de hidrógeno?

Al menos, los resultados experimentales no contradicen la hipótesis acabada de enunciar, pues en hormigones húmedos con cloruros son frecuentes E_{corr} en torno a -200 mV_{EH} (-450 mV_{ECS}) (4) (5), muy próximos a la línea de descarga de hidrógeno en el diagrama de Pourbaix correspondiente al sistema acero/hormigón y, dado que los E_{corr} son potenciales mixtos, nada se opone a considerar que integran potenciales locales situados a ambos lados de dicha línea. Situaciones semejantes han sido comprobadas en el caso de diversos aceros en agua de mar (figura 7a) (12) y se han propuesto para explicar el agrietamiento por corrosión bajo tensiones en las mismas estructuras de hormigón armado (figura 7b) (13) (14).

CONCLUSIONES

Cuando se destruye la pasividad de las armaduras, la resistividad del medio parece integrar el efecto de los factores estimulantes de la corrosión. En tales circunstancias, las i_{corr} son inversamente proporcionales a la resistividad del medio (figuras 1 y 3).

Dado que los aditivos y la HR ambiental, esencialmente ésta, condicionan la resistividad, dichos

factores tienen una decisiva influencia sobre la velocidad de corrosión en el estado activo (figuras 4 y 5).

En ausencia de factores desencadenantes de la corrosión las capas pasivantes protegen las armaduras, dando lugar a i_{corr} muy inferiores a las permitidas por la resistividad del medio (figuras 2 y 3). Sin embargo, en ambientes muy secos, la resistividad puede reducir la velocidad de corrosión a niveles aún más bajos que los impuestos por la pasivación (figura 3).

La comprobación de i_{corr} unas 10 veces superiores a las permitidas por la velocidad límite de difusión del oxígeno obliga a pensar en alguna semirreacción catódica distinta de la reducción del oxígeno disuelto en la fase líquida de los poros. Las parejas de valores potencial-pH en el sistema acero/hormigón con cloruros parecen apoyar la hipótesis de que parte de la superficie de las picaduras actúe como cátodos locales muy activos, con desprendimiento de hidrógeno.

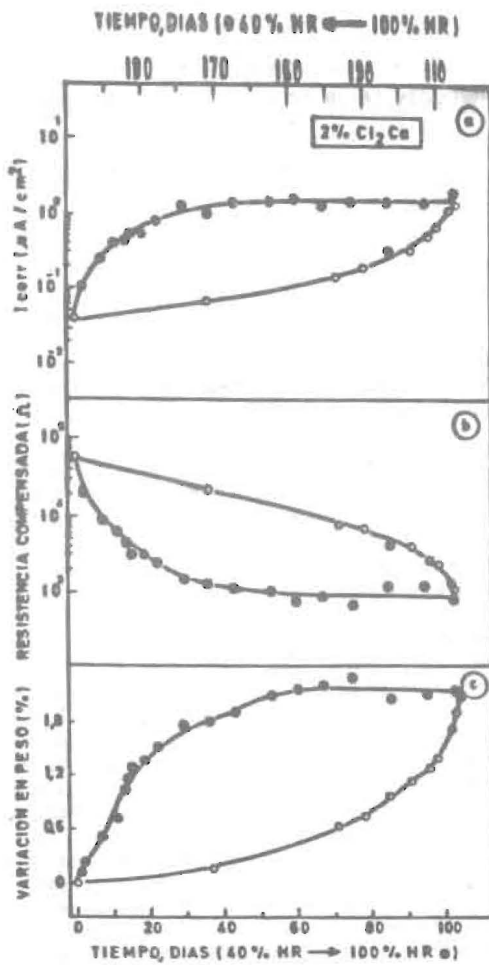


Fig. 1.- Variaciones provocadas por ciclos de humedad en la i_{corr} de las armaduras y en la resistividad y peso de las probetas de mortero con un 2% $CaCl_2$. La variación de la i_{corr} es exactamente la opuesta (imagen especular) de la experimentada por la resistividad del medio.

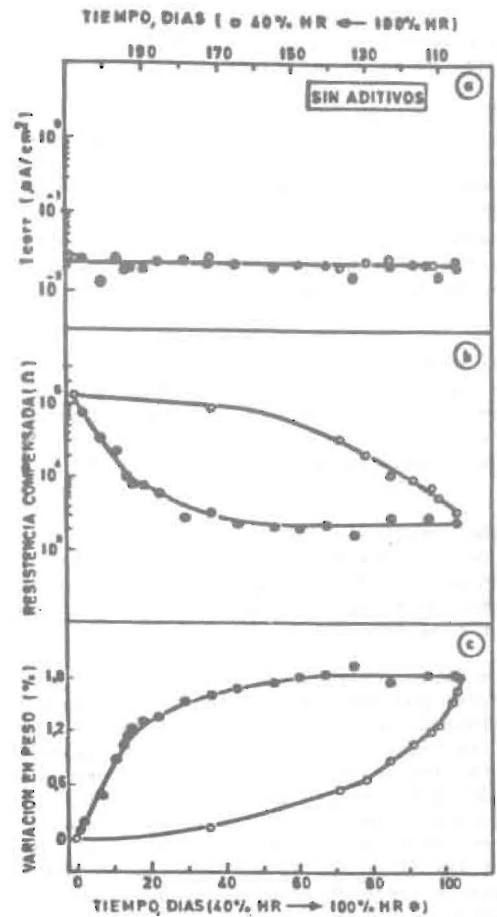


Fig. 2.- Variaciones provocadas por ciclos de humedad en la i_{corr} de las armaduras y en la resistividad y peso de probetas de un mortero sin cloruros. La i_{corr} es prácticamente independiente de la resistividad del medio, o lo que es igual, del grado de humedad del material de construcción.

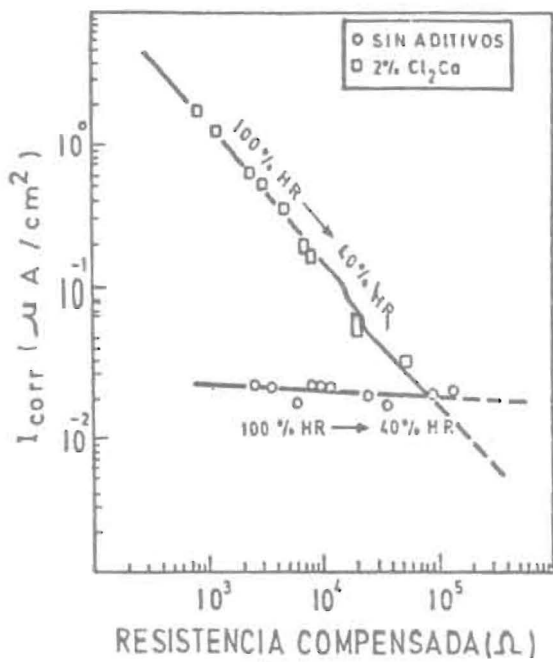


Fig. 3.- Variación de la i_{corr} de armaduras de acero con la resistencia óhmica compensada electrónicamente por el potencióstato entre los electrodos de trabajo y referencia.

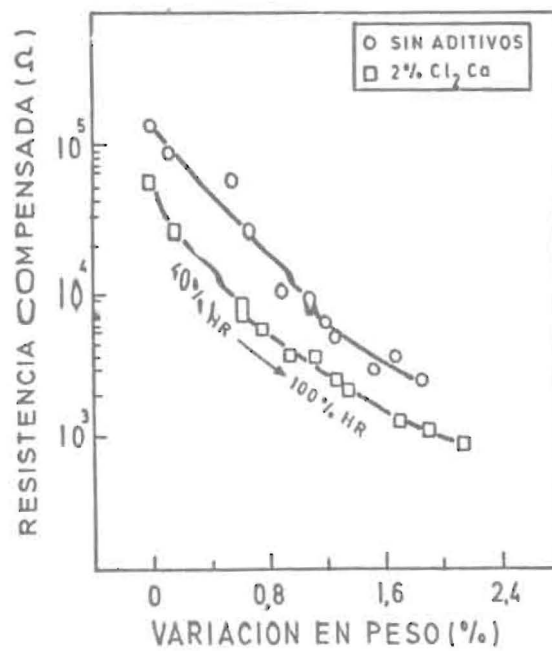


Fig. 4.- Influencia de las adiciones de cloruros y de la adsorción de humedad por los poros del mortero sobre la resistividad del mismo.

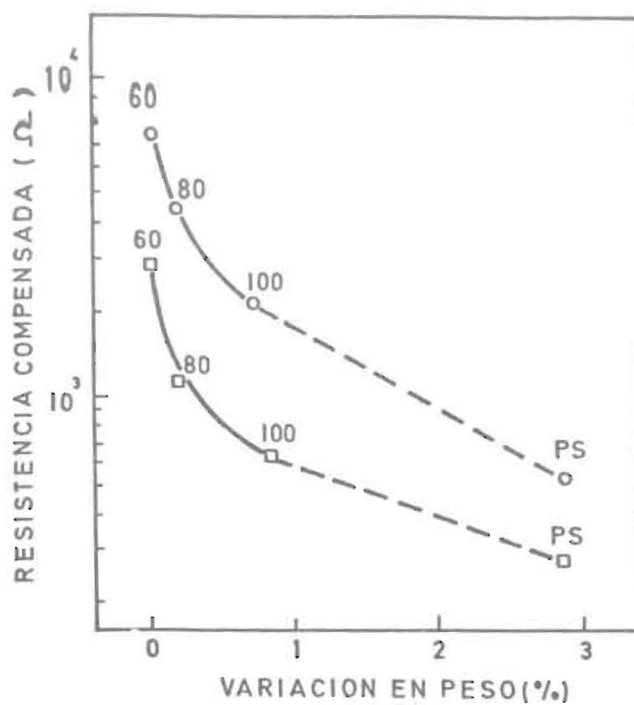
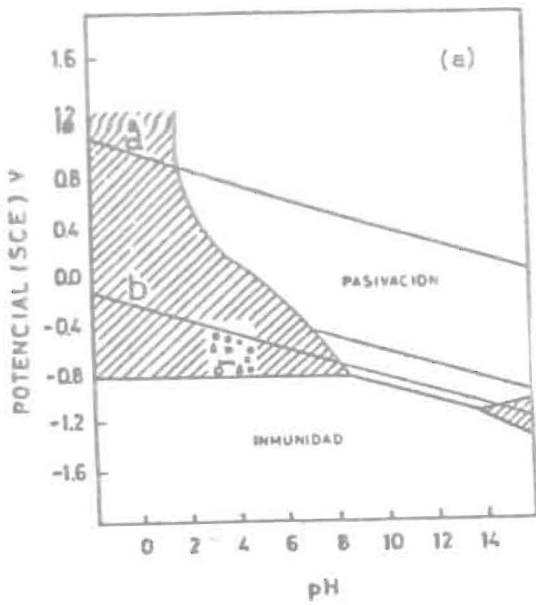
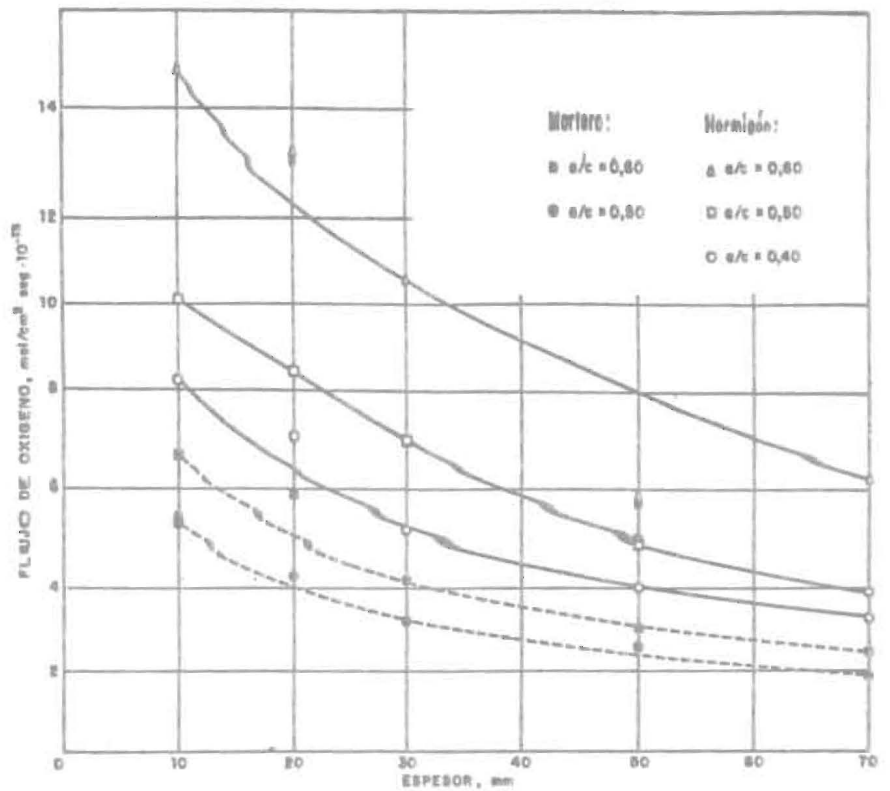


Fig. 5.- Valores de la resistencia compensada por el potencióstato (de la resistividad del mortero) entre los electrodos de trabajo y referencia en atmósferas de diferentes humedades relativas y en condiciones de inmersión parcial (PS).

Fig. 6.- Efecto de la calidad del recubrimiento de mortero u hormigón en la difusión del oxígeno a través de él, según Gjørv (8).



- 17-4PH
- 13Cr-8Ni
- 18Ni MARAGE
- 9Ni-4Co-0.2C
- + 4340 AISI
- X 12Ni-5Cr-3Mo
- △ Fe+0.45C
- Fe+0.29C+11.5Cr
- △ Fe+0.29C+5.8Ni
- △ Fe+0.32C+5.5Mn
- Fe+0.29C+1.9Mo

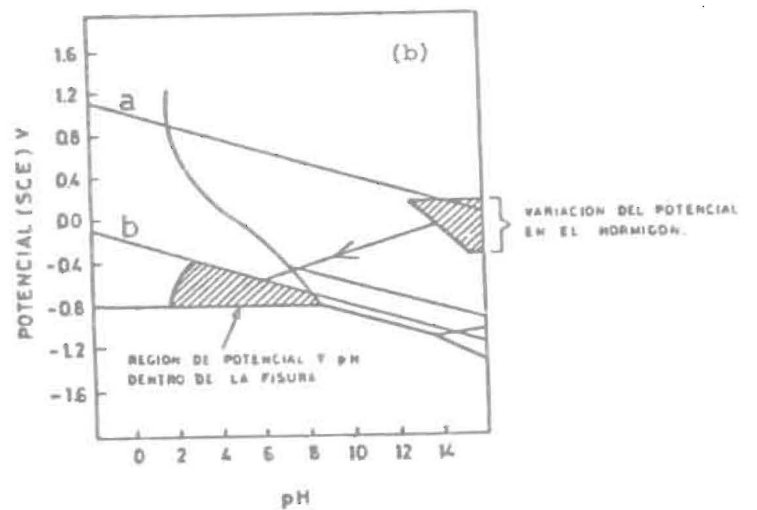


Fig. 7.- Variaciones locales del potencial y del pH : a) En diversos aceros en agua de mar (12). b) En aceros de hormigón (13)

BIBLIOGRAFIA

- 1) ANDRADE, C. : "Materiales de Construcción", n^o 172, Oct.-Nov.-Dic.(1978)
- 2) 12-CRC COMMITTEE : "Materiaux et Constructions", 9 (1976), 187.
- 3) PAGE, C.L. y TREADAWAY, K.W. : Nature , 297, n^o 5862 (1982), 109.
- 4) GONZALEZ, J.A., ALGABA, S. y ANDRADE, C. : Br. Corros. J., 15 (3) (1980), 135.
- 5) GONZALEZ, J.A. y ANDRADE, C. : Br. Corros. J., 17(1) (1982), 21.
- 6) ANDRADE, C. y GONZALEZ, J.A. : "Cuaderno de Investigación del I.E.T. a.c.", n^o 33, Junio 1978.
- 7) PAGE, C.L. y HAVDAHL, J. : "Materials and Structures", pendiente de publicación.
- 8) GJORV, O. : Nordisk Betong , 2-4 (1982), 147.
- 9) STRATFULL, R.F. : "Materials Protection", (3) (1968), 29.
- 10) TUUTI, K. : "Swedish Cement and Concrete Institute". The Norwegian Institute of Technology. Report STF F 79069.
- 11) ARUP, H. : "Steel in Concrete-Newsletter", n^o 2 (1979), 6.
- 12) BROWN, B.S. : "Stress corrosion cracking of high strength steels". Theory of stress corrosion cracking in alloys. Ed. J.C. Scully, NATO, Brussels, (1971).
- 13) KREIJGER, P.J. : Heron , 22(1) (1977), 5.
- 14) ELICES, M. : Rev. Iberoam. Corr. Prot., XIV (n^o extraordinario de 1983), 21.

Recibido el 4 de Septiembre de 1985