

Consideraciones sobre los posibles mecanismos de corrosión de las estructuras de hormigón armado y sobre los factores que controlan su cinética^(*)

J.A. González* y J.M. Miranda**

Resumen

Resulta bien conocido que el acero permanece pasivo en el hormigón, en circunstancias normales, debido al pH fuertemente alcalino, y que la pasividad de las armaduras garantiza la durabilidad prácticamente ilimitada de las estructuras de hormigón armado (EHA). Sin embargo, existen cuestiones que siguen planteando, aún, activas controversias, con el riesgo de propiciar la aceptación de comportamientos o mecanismos que no son extensibles a todas las circunstancias, por ejemplo: a) que, descartada la carbonatación, el hormigón impone “siempre” un pH muy alcalino a los refuerzos. b) que, en las EHA que se corroen en estado activo, es “usual” un control catódico por difusión del oxígeno en la fase acuosa de la red de poros. c) que la influencia de los macropares galvánicos condiciona fuertemente el proceso de corrosión de las armaduras. d) que el recubrimiento de hormigón tiene “siempre” un efecto protector sobre las armaduras. e) que no importa el grado de corrosión inicial de las armaduras, porque la gran alcalinidad del hormigón garantiza su pasivación. En el trabajo presente se aportan resultados que demuestran que la respuesta de las EHA a las cuestiones anteriores es variada, a veces contradictoria, dependiendo del conjunto de condiciones experimentales.

Palabras clave

Acero. Hormigón. Corrosión. Cinética. Mecanismos.

Considerations on the possible corrosion mechanisms of reinforced concrete structures and on the factors that control their kinetics

Abstract

It is well known that in normal circumstances steel remains passive in concrete, due to the highly alkaline pH, and that the passivity of the rebars guarantees the practically unlimited durability of reinforced concrete structures (RCS). However, a number of matters continue to cause controversy, with the risk of promoting the acceptance of behaviours or mechanisms that cannot be extended to all circumstances; for instance: a) that when carbonation is ruled out, concrete “always” imposes a highly alkaline pH on rebars. b) that in RCSs corroding active state, cathodic control by oxygen diffusion in the aqueous phase of the pore network is “usual”. c) that the influence of galvanic macrocouples strongly conditions the rebar corrosion process. d) that the concrete coating “always” has a protective effect on rebars. e) that the initial grade of corrosion of rebars does not matter, since the concrete’s great alkalinity guarantees their passivation. This paper presents results which demonstrate that the response of RCSs in the above cases is variable, at times contradictory, depending on the set of experimental conditions.

Keywords

Steel. Concret. Corrosion. Kinetics. Mechanisms.

1. INTRODUCCIÓN

La enorme proliferación de estructuras de hormigón armado (EHA), propiciada por la necesidad de reconstrucción de una Europa arrasada en muchos lugares durante la Segunda Guerra Mundial y dos

decenios siguientes de economía floreciente y desarrollo acelerado, los años 50 y 60, desembocan en un viejo parque de estructuras, que plantea continuas disyuntivas sobre la conveniencia de emprender costosas operaciones de reparación, o decidirse por la demolición y construcción de nuevas

(*) Trabajo recibido el día 13 de noviembre de 2003 y aceptado en su forma final el día 14 de abril de 2004.

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Av. Gregorio del Amo 8, 28040-Madrid.

(**) Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

estructuras. El número de estructuras que se rehabilitan es cada vez mayor con respecto a las estructuras ya construidas, debido a dos razones principales: cada vez existen más estructuras construidas que pueden dedicarse a nuevos usos y, también, cada vez la sociedad valora más los costes que supone la demolición de estructuras ya existentes^[1 y 2].

Habitualmente, las armaduras se encuentran en el estado pasivo en las EHA, a causa del elevado pH del hormigón, sin embargo se pueden presentar circunstancias excepcionales en las que se destruye la pasividad del acero, corroyéndose las armaduras en el estado activo, a causa de determinados factores desencadenantes del proceso de corrosión, esencialmente la carbonatación del hormigón y la presencia de cloruros por encima de un umbral de concentraciones crítico^[3 y 4]. La transición del estado pasivo al activo sucede entonces por un complejo mecanismo que comprende una serie de etapas sucesivas^[3].

1.1. Factores controlantes de la corrosión

En hormigones sin Cl⁻ y no carbonatados, las características de las capas pasivantes imponen la cinética de deterioro, conduciendo a velocidades de corrosión (estimadas en adelante, a partir de la Ley de Faraday, como densidades de corriente de corrosión, i_{corr}) tan pequeñas que resultan perfectamente compatibles con las vidas útiles previstas en proyecto para este tipo de estructuras.

Una forma de pensar muy difundida en el pasado era que, una vez rota la pasividad, la corrosión de las armaduras en el estado activo se encontraba bajo control catódico, limitada por el acceso de oxígeno, por difusión a través de la red de poros, hasta la superficie metálica^[5]. Este mecanismo conduce a i_{corr} del orden de 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ o, incluso, un poco menores. Sin embargo, en hormigones carbonatados o contaminados con cloruros se determinan, con frecuencia, $i_{\text{corr}} \approx 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, incompatibles con una intensidad límite de difusión del oxígeno disuelto en la fase acuosa del hormigón, i_{O_2} , incompatibles también, por supuesto, con un control por películas pasivantes.

Puede, pues, asegurarse la existencia de, al menos, un tercer mecanismo, con una etapa controlante que permita un deterioro mucho más rápido que las capas pasivantes o la i_{O_2} . La experiencia acumulada hasta el presente demuestra que, una vez producida la transición hacia el estado activo, la resistividad del hormigón, ρ , es el factor que limita la velocidad de corrosión, para multitud de condiciones habituales en la práctica^[4-11].

El campo de variabilidad de la resistividad, ρ , del hormigón es enorme, dependiendo esencialmente del grado de humectación de su red de poros, desde valores del orden de $7 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ en condiciones de saturación^[6], hasta otros de, aproximadamente, $10^{11} \Omega\text{cm}$ para hormigones secos^[7]. Como, por otra parte, la oferta de oxígeno y humedad condicionan la corrosión de las armaduras en estado activo^[6], esencialmente la oferta de humedad, puesto que, si se exceptúan las estructuras sumergidas, siempre hay aporte suficiente de oxígeno, es de esperar que los valores de i_{corr} muestren una estrecha dependencia de ρ y, así, resulta explicable el interés mostrado por los investigadores en estudiarla^[3-11].

Cuanto mayor es el grado de humedad menor es ρ y mayores los valores de i_{corr} . Stratfull^[9] no detectaba sintomatologías visibles de la corrosión en las estructuras de HA que exhibían habitualmente $\rho \geq 6,5 \times 10^4 \Omega\text{cm}$, mientras que otros autores^[10] juzgan ya improbables los daños por corrosión para $\rho \geq 10^4 \Omega\text{cm}$.

Si bien existe una cierta disparidad de criterios a la hora de establecer un umbral de ρ por encima del cual pueda despreciarse el riesgo de corrosión, quizás por falta de una conciencia clara de los valores de velocidad de corrosión tolerables e inadmisibles en las estructuras de HA, parece fuera de duda la existencia de una proporcionalidad inversa entre los valores de i_{corr} y ρ , en un amplio rango de valores de esta variable^[8 y 11].

En el trabajo presente se aportan evidencias experimentales que demuestran que, según las circunstancias, la corrosión de las armaduras se adapta a diferentes tipos de mecanismos, y que supuestos tradicionalmente admitidos, como los señalados en el resumen, no siempre resultan aplicables al sistema acero-hormigón.

2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. Materiales utilizados

Se aporta una selección de resultados experimentales obtenidos con electrodos cortados de barras corrugadas de acero para armar, con un contenido en carbono del 0,3 % y 0,6 cm de diámetro, que se sometieron a dos conjuntos fundamentales de condiciones:

- Embebidos en pequeñas probetas de mortero de 8X5, 5X2 cm, como las utilizadas en investigaciones previas (Fig. 1) ^[3, 4, 8 y 11]; con las que se podía estudiar el efecto de la dosificación de los distintos componentes del mortero de cemento, de la ausencia o presencia de cloruros, y

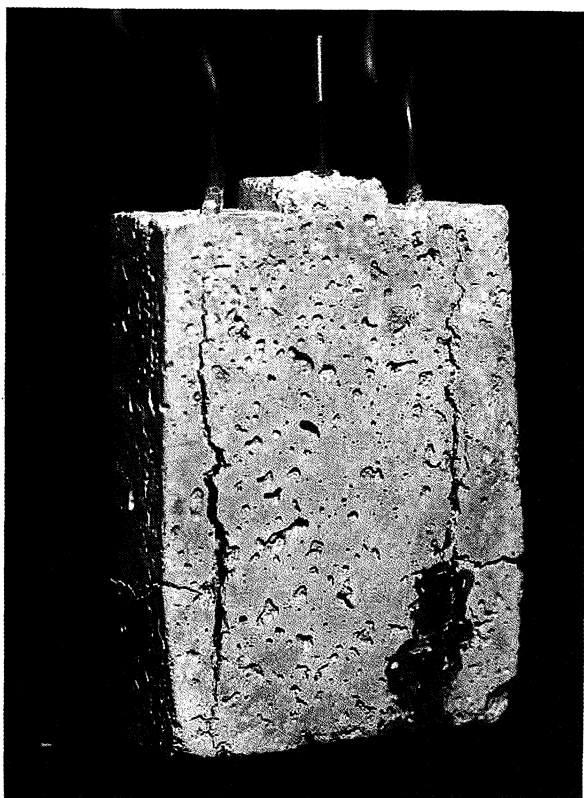


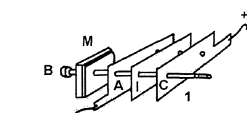
Figura 1. Fotografía de una probeta de mortero en la que las adiciones de cloruro terminaban por producir exudados muy ácidos, de pH 1-2, a través de poros o macrodefectos, dando lugar a manchas con el color característico de la herrumbre.

Figure 1. Photograph of a mortar specimen in which chloride additions eventually produced very acid exudations, of pH 1-2, through pores or macrodefects, giving rise to stains with the characteristic colour of rust.

de diferentes condiciones ambientales. Dichas probetas se fabricaron, siempre, con cemento Portland y arena normalizada (normas UNE) con un contenido mínimo del 99 % en cuarzo, siendo la relación cemento/arena igual a 1/3.

- b) Expuestos a soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sin y con adiciones de cloruros, para simular, aproximadamente, la fase acuosa del hormigón en EHA que se corroen en los estados pasivo y activo, respectivamente.

Así mismo, utilizando sensores multilaminares (SM) del tipo del reproducido en la figura 2, previamente utilizados en estudios de corrosión atmosférica^[12-15], que confinan en áreas geométricas bien definidas los incontables ánodos y cátodos locales de las micropilas de corrosión, se han determinado las diferencias de potencial entre áreas pasivas y activas (entre áreas limpias y corroídas) que mantienen en funcionamiento las pilas de corrosión; intentando, también, distinguir entre la apor-



1/ Detalles de construcción
I- Lámina de plástico

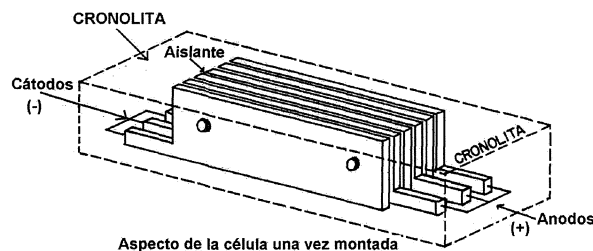


Figura 2. Esquema del sensor multilaminar empleado en los ensayos de corrosión atmosférica y aquí en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Figure 2. Scheme of the multilaminar sensor used in atmospheric corrosion tests and here in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solutions.

tación al proceso global de las micropilas y de los macropares galvánicos.

En la construcción de los SM se utilizaron 8 láminas idénticas de hierro dulce, de 80 X 30 X 3 mm, que se colocaron yuxtapuestas, separadas por láminas de plástico aislantes de 0,17 mm de espesor. El conjunto se sumergió en una resina autoendurecible, puliendo una de las caras que luego se exponía a la acción de soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con el propósito de analizar la diferencia entre las respuestas de láminas limpias y precorroídas y determinar la capacidad de dicho electrolito para repasar superficies de acero recubiertas ya de cantidades apreciables de productos de corrosión. Las ocho láminas se cortocircuitaron alternativamente, constituyendo el electrodo de trabajo un grupo de 4 láminas y representando el papel de contraelectrodo el otro grupo de láminas, durante las medidas. Normalmente, se utilizaba un electrodo de referencia externo de calomelanos saturado, operando, como es habitual en las medidas electroquímicas, con la técnica de 3 electrodos; aunque se puede recurrir también a la técnica del doble electrodo, haciendo jugar a uno de los grupos de 4 láminas un papel ambivalente, de contraelectrodo y de electrodo de referencia.

2.2. Técnicas experimentales

Se controló el proceso de corrosión siguiendo la evolución del E_{corr} y de la i_{corr} con el tiempo, determinando ésta a través de medidas de resistencia

de polarización, R_p , como en trabajos precedentes^[3,4,8,11 y 15].

La fuerza impulsora de las pilas de corrosión entre áreas "corroídas" y áreas "sin corroer" se determinó por la diferencia entre los potenciales de corrosión de ambas, funcionando respectivamente como ánodos y cátodos locales, E_a-E_c , para lo cual se contaminaban las láminas pares, por ejemplo, con una solución clorurada, al tiempo que se protegían las impares enmascarándolas con cinta adhesiva. Una vez seca la solución contaminante se introdujo el SM en cámara húmeda hasta lograr el grado deseado de precorrosión (Fig. 3). A continuación, se quitó la cinta adhesiva protectora de las láminas impares y se expuso el SM a la acción del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado.

Midiendo alternativamente la resistencia de polarización, R_p , del grupo de láminas limpias y precorroídas se podían estimar los valores de i_{corr} atribuibles a los estados pasivo y activo, respectivamente o, si se prefiere, de las micropilas de corrosión de los estados pasivo y activo. Si ambos grupos de láminas se cortocircuitaban externamen-

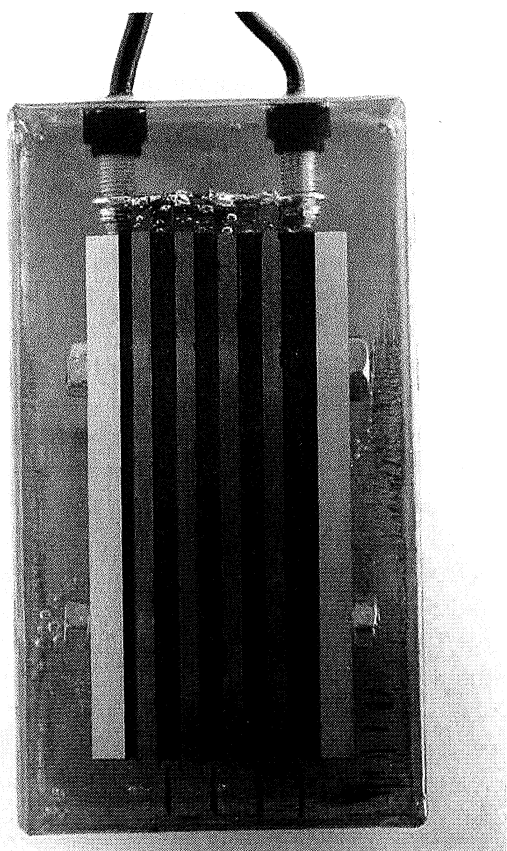


Figura 3. Aspecto de la superficie del SM con láminas alternativas precorroídas.

Figure 3. Aspect of the surface of the MS with alternate precorroded laminas.

te a la celda, a través de un microamperímetro de resistencia cero (MRC), se podía determinar la intensidad del macropar galvánico "macrozona activa-macrozona pasiva", I_g , que representaría el riesgo asociado a los cortocircuitos entre dos niveles de armaduras de materiales diferentes; o dos niveles de armaduras del mismo material pero situados en hormigón carbonatado y sin carbonatar, o contaminado con cloruros y exento de ellos.

Para ensayar la corrosión en resquicios se diseñó una célula especial, esquematizada en la figura 4, fabricada con dos bloques transparentes de metacrilato, con una separación de $300 \mu\text{m}$ entre ambos, establecida con cinta adhesiva de dicho espesor, en la que se introducía una lámina de acero de $200 \mu\text{m}$, de manera que quedaba espacio para una cantidad de electrolito suficiente para medir el pH al término de la exposición. La lámina de acero tenía una extensa parte externa que funcionaba como macrocátodo, para acelerar la corrosión de la parte interior al resquicio. Por observación visual se determinaba la iniciación y progreso de la corrosión dentro del resquicio, y por medida del pH el grado de acidificación que tenía lugar en su interior.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación, se expone una selección de resultados experimentales de diferentes investigaciones, todos ellos relacionados con el mecanismo de corrosión del acero en el hormigón o en medios que lo simulan.

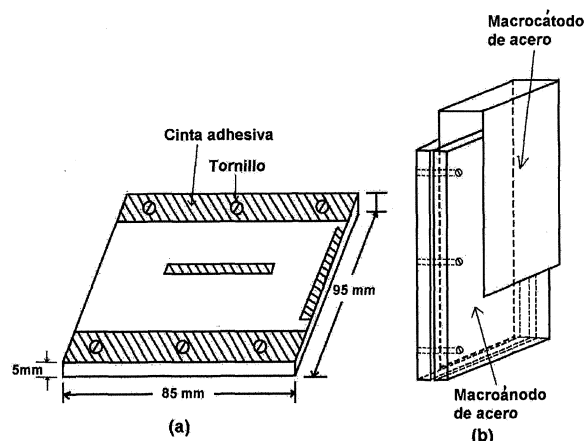


Figura 4. Esquema de la celda para ensayos de corrosión en resquicios del sistema acero-solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -cloruros.

Figure 4. Scheme of the cell for testing steel crevice corrosion in the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solution-chloride system.

La figura 5 muestra los valores de i_{corr} de redondos de acero embebidos en pequeñas probetas de mortero de cemento Pórtland, como las de la figura 1, de relación cemento/arena = 1/3 y diferentes proporciones de agua de amasado, 0,4, 0,6 y 0,8, en relación al peso de cemento, que se sumergían en agua de mar artificial^[16]. Independientemente de la porosidad del mortero (del agua de amasado), con el paso del tiempo se llega a un valor de i_{corr} en torno a $10 \mu A/cm^2$. Se parte de valores iniciales muy bajos, propios del estado pasivo, próximos a $0,1 \mu A/cm^2$. Con la relación agua/cemento = 0,4, se debería conseguir el mortero más compacto, puesto que la menor cantidad de agua debería dar lugar a una menor porosidad al evaporarse. Sin embargo, la escasa proporción de agua de amasado dificulta la homogeneización del mortero, originando macroporos por los que penetran fácilmente los iones cloruro hasta el nivel de los electrodos. Estos, como consecuencia, exhiben desde las primeras semanas, valores de $i_{corr} \geq 1 \mu A/cm^2$, lo que pone de manifiesto que la corrosión local por picaduras ya se ha iniciado. Los cloruros terminan llegando, en cantidad suficiente, a la interfase acero-mortero para provocar la transición del estado pasivo al activo, de manera que, en todas las relaciones agua/cemento se alcanzan medidas de i_{corr} muy elevadas, próximas a $10 \mu A/cm^2$.

Las figuras 6 y 7 ponen de manifiesto que, en determinadas circunstancias, la eliminación del oxígeno del medio, borboteando nitrógeno por él, no se traduce en la paralización del proceso corro-

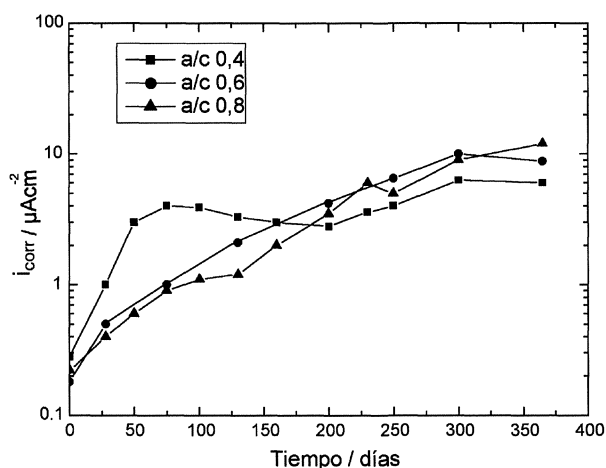


Figura 5. Velocidades de corrosión de redondos de acero embebidos en morteros con diferentes relaciones agua / cemento (a/c) durante la inmersión en agua de mar artificial.

Figure 5. Corrosion rates of steel bars embedded in mortars with different water/cement ratios during immersion in artificial seawater.

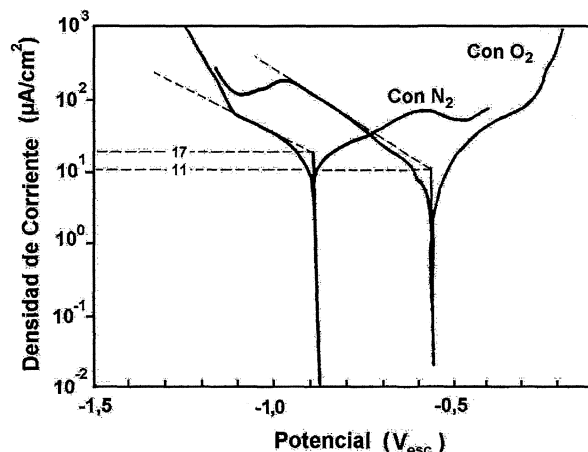


Figura 6. Curvas de polarización del acero en disolución saturada de $Ca(OH)_2$, contaminada con 1 M/l de NaCl, saturada en oxígeno y desaireada con nitrógeno.

Figure 6. Polarisation curves of steel in a $Ca(OH)_2$ saturated solution contaminated with 1 M/l of NaCl, in oxygen-saturated and nitrogen-deaerated conditions.

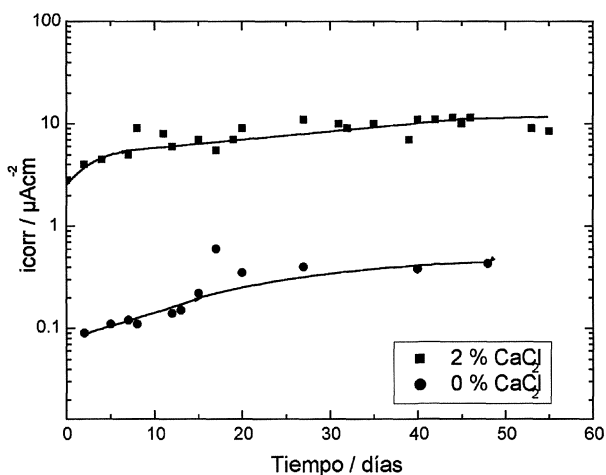


Figura 7. Evolución de las i_{corr} del acero en probetas de mortero sin y con adiciones de cloruros y sumergidas en agua desaireada con nitrógeno.

Figure 7. Evolution of the i_{corr} of steel in mortar specimens without and with chloride additions and submerged in nitrogen-deaerated water.

sivo. Las densidades de corriente de las curvas de polarización de la figura 6, obtenidas sobre electrodos de acero directamente expuestos a soluciones saturadas de $Ca(OH)_2$, con adiciones de 1 M/l de cloruro sódico, con oxígeno disuelto en unos casos y desaireadas con nitrógeno en otros, son del mismo orden para polarizaciones parecidas, dando lugar a cifras de i_{corr} , estimadas por el método de intersección a partir de las pendientes de Tafel, de 11 y $17 \mu A/cm^2$, en presencia y ausencia de oxígeno

disuelto, respectivamente. Las intensidades, i_{corr} , determinadas en pequeñas probetas de mortero, con y sin adiciones de cloruros, sumergidas en agua desaireada con nitrógeno, son las propias de los estados activo y pasivo, respectivamente, según puede comprobarse en la figura 7, muy semejantes a las determinadas para las mismas probetas expuestas a atmósferas de elevada humedad relativa.

El electrolito del interior del resquicio en la célula de la figura 4 mantenía un pH de 12,6, en ausencia de cloruros, característico de las soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mientras que mostraba un descenso de 7 unidades, aproximadamente, estabilizándose en valores en torno a 5, al final de los ensayos, en presencia de adiciones de cloruros (Tabla I). La superficie de acero del interior del resquicio se cubría de productos de corrosión con el típico color verdoso oscuro de los compuestos ferrosos. En contacto con aire, el color de los productos de corrosión evolucionaba rápidamente a los tonos rojizos característicos de los productos férricos, mientras que el pH de la solución interior al resquicio descendía a valores francamente ácidos, hasta estabilizarse en torno a 2.

La generación de pHs ácidos locales en el interior de probetas de mortero puede comprobarse fácilmente, en el caso de que haya cloruros presentes en cantidad suficiente para provocar altas velocidades de corrosión ($i_{corr} \approx 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). En tales circunstancias, terminan por aparecer gotas de exudados, a través de grietas (Fig. 1), macroporos o en la zona donde los electrodos emergen a la atmósfera, que exhiben valores de pH comprendidos entre 1 y 2.

Utilizando el SM de la figura 2 se determinaron, para los conjuntos de láminas precorroídas y limpias, las densidades de corriente, i_{corr} , de la figura 8, que integran el funcionamiento de las innumerables micropilas de corrosión que funcionan

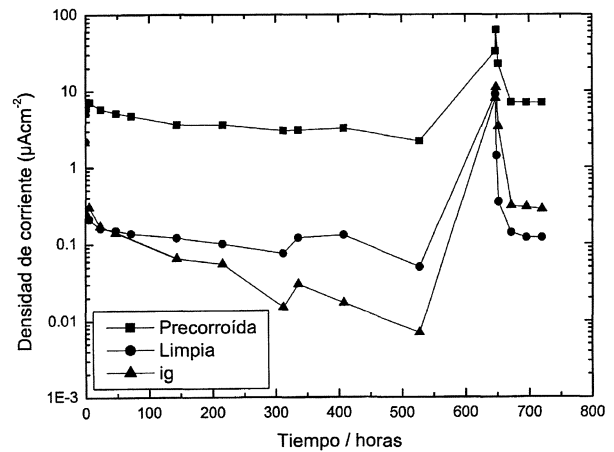


Figura 8. i_{corr} determinadas con el SM de la figura 3 para los bloques de láminas limpias y precorroídas. Se incluye también la i_g medida cortocircuitando ambos bloques a través de un microamperímetro de resistencia cero (MRC).

Figure 8. i_{corr} determined with the MS of figure 2 for blocks of clean and precorroded laminas. Also includes the i_g measured by short-circuiting both blocks through a zero resistance microammeter (ZRM).

en las áreas cubiertas de productos de corrosión y en las protegidas con capas invisibles de pasivación. Al cortocircuitar los dos bloques de láminas, a través de un MRC, se determinaba la corriente debida al macropar galvánico, expresada por unidad de superficie anódica por los valores de i_g incluidos también en la figura 8. Puede comprobarse que es mucho mayor el riesgo asociado a las micropilas de corrosión en las áreas activas (precorroídas), que el riesgo provocado por los macropares galvánicos con áreas anódicas y catódicas macroscópicas separadas entre sí. En el ejemplo presente, la relación de áreas anódicas y catódicas (A_a/A_c) es la unidad, e $i_g < i_{corr}$, creciendo el riesgo derivado del macropar galvánico al disminuir la relación A_a/A_c , si bien, para que resulten equiparables i_g

Tabla I. Cambios en el pH de los sistemas acero- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y acero- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\text{M}/\text{l Cl}^-$ dentro y fuera del macrorresquicio de la celda de la figura 4

Table I. Changes in pH of steel- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and steel- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\text{M}/\text{l Cl}^-$ systems inside and outside the crevice cell of figure 4

SISTEMA Y SITUACIÓN	pH		OBSERVACIONES
	Inicial	Final	
Fe- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dentro del resquicio	>12	>12	Sin Corrosión
Fe- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fuera del resquicio	>12	>12	Sin Corrosión
Fe- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\text{M}/\text{l Cl}^-$ dentro del resquicio	>12	5,6	Productos ferrosos de corrosión
Fe- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\text{M}/\text{l Cl}^-$ fuera del resquicio	>12	>12	Sin corrosión

e i_{corr} , dicha relación tiene que ser muy pequeña $\ll 1/10$ [17]. Las grandes variaciones registradas entre 600 y 700 h se deben a la carbonatación de la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que provoca en las láminas limpias la transición del estado pasivo al activo. Al renovar la solución se produce una variación en sentido inverso, debido a la repasivación de las láminas con corrosión incipiente.

En la figura 9 se compara la evolución de la corrosión atmosférica del acero sin proteger, expuesto a la atmósfera durante un periodo de lluvia y el secado subsiguiente, determinada con un SM como el de la figura 2, expuesto a la atmósfera en la azotea del CENIM, con las i_{corr} registradas para electrodos de acero embebidos en pequeñas probetas de mortero de cemento como las de la figura 1, con relación de cemento/arena/agua = 1/3/0,5 y un 2 % Cl, añadido como CaCl_2 . Las pequeñas probetas de mortero se mantuvieron en un pequeño recinto con humedad relativa (HR) muy elevada, del 95 % aproximadamente, hasta que, a partir del punto P de la figura, se trasladaban a una atmósfera seca de $\text{HR} \approx 40$ %. Puede comprobarse que el cese de la corrosión atmosférica es rapidísimo en el acero desnudo, tan pronto como cesa la lluvia y comienza a secarse la superficie por efecto de un li-

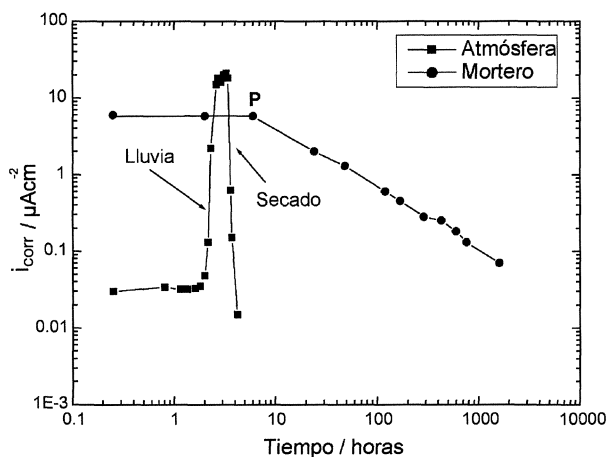


Figura 9. Atenuación del proceso corrosivo durante el secado: a) i_{corr} del acero en la atmósfera, medida con un SM, a continuación de un periodo de lluvia; b) i_{corr} en un mortero con cloruros al pasar, a partir del punto P en la figura, de una atmósfera muy húmeda a otra seca, del 40 % de humedad relativa.

Figure 9. Attenuation of the corrosion process during drying: a) i_{corr} of steel in the atmosphere, measured with a MS, after a period of rain; b) i_{corr} in a mortar with chlorides when passing, at point P in the figure, from a very humid atmosphere to very dry conditions, with 40 % relative humidity.

gero viento, mientras que la amortiguación del proceso corrosivo en el acero "protegido" por el mortero requiere muchos días, a partir del momento en que se exponen las probetas a la atmósfera de HR reducida.

La figura 10, finalmente, ofrece pruebas convincentes de la gran importancia que el grado de corrosión superficial de las armaduras ejerce sobre la posibilidad de repasivación de las mismas. Es un tema que plantea aún muchas dudas^[2 y 4], que se sigue estudiando actualmente en el CENIM. Aquí se incluyen, no obstante, algunos resultados relativos a armaduras con 116, 239 y 253 g/m^2 de productos de corrosión formados por exposición al agua de mar, que se contrastan con la respuesta del mismo material limpio, recién decapado en HCl del 50 % inhibido con 2 g/l de hexametilentetraamina^[18]. Después de 2-3 años de fabricadas las probetas de mortero exentas de cloruros, las armaduras con los dos grados de precorrosión más altos siguen mostrando valores de i_{corr} unas 100 veces mayores que los de las armaduras limpias. Ni siquiera se ha logrado repasivar toda la superficie del acero con el grado de precorrosión más reducido, de 116 g/m^2 , cuya respuesta sigue siendo mucho más próxima a la de las armaduras activas que a la de las armadura pasivas.

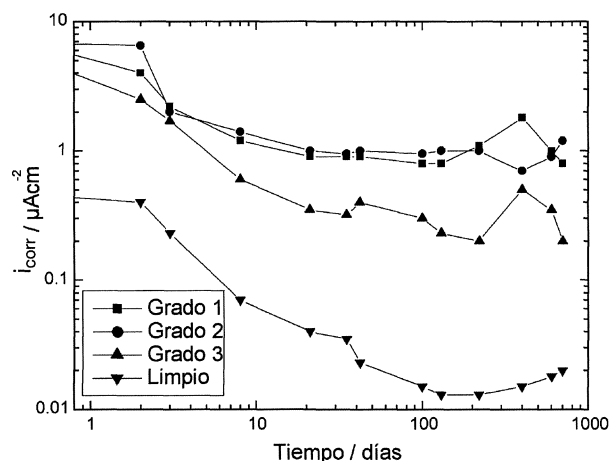


Figura 10. Efecto del grado de precorrosión sobre la calidad de la protección conferida a las armaduras por un mortero de cemento Portland sin carbonatar y sin adiciones de cloruros: Grado 1 = 253 g/m^2 ; grado 2 = 239 g/m^2 y grado 3 = 116 g/m^2 , respectivamente, de herrumbre superficial procedente de corrosión previa.

Figure 10. Effect of the degree of precorrosion on the quality of protection afforded to rebars by a Portland cement mortar without carbonation and without chloride additions: Degree 1 = 253 g/m^2 ; degree 2 = 239 g/m^2 and degree 3 = 116 g/m^2 of prerusted products.

4. DISCUSIÓN

4.1. Posibles factores controlantes de la cinética de corrosión

Es evidente que los problemas graves de corrosión en las EHA están siempre ligados a la pérdida del estado pasivo de las armaduras, ya sea en amplias zonas (carbonatación), ya localmente (cloruros). Como se ha comprobado repetidamente^[2-4 y 8] y puede contrastarse una vez más, en las figuras 7 y 8, las i_{corr} del estado pasivo son 10-100 veces inferiores a las del estado activo. En otras palabras, las durabilidades previsibles de las EHA son 10-100 veces mayores en los casos que conserven la pasividad que cuando la han perdido. Cuando se procede correctamente, durante la fabricación de las EHA, el estado pasivo de los refuerzos puede conservarse por periodos prolongadísimos de tiempo y, entonces, las películas pasivantes imponen el mecanismo y la cinética del proceso de corrosión.

Una vez que se ha roto la pasividad de los refuerzos en las EHA, se acepta frecuentemente, que la velocidad de corrosión se encuentra bajo control catódico, limitada por el acceso de oxígeno a la superficie metálica, vía difusión, a través del recubrimiento de hormigón.

Esto, explica los esfuerzos realizados para determinar experimentalmente el coeficiente de difusión del oxígeno en el hormigón. Se llega así, para D_{O_2} , a valores en torno a $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[19].

A resultados semejantes podría llegarse por vía deductiva. El coeficiente de difusión del oxígeno en el agua o soluciones acuosas es, en condiciones normales, de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, aproximadamente. Con hormigones de porosidades comprendidas entre el 10 y el 20 %, serían de esperar coeficientes de difusión de $0,1-0,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, pues el oxígeno difundiría exclusivamente a través de la fase acuosa contenida en los poros.

Si la intensidad límite de difusión del oxígeno disuelto en la fase acuosa de la red de poros del hormigón, i_{O_2} , fuera el factor que impone la velocidad de ataque, se cumpliría que:

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{O}_2} = \frac{zFD_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}}{\delta} \quad (1)$$

fórmula que, introduciendo el valor de $D_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ en el hormigón, la concentración de saturación del oxígeno en condiciones normales, $C_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$, el valor del Faraday

($F = 96.500 \text{ As}$), el número de equivalentes para la molécula de oxígeno ($z = 4$), y considerando un espesor del recubrimiento de hormigón de 1 cm, conduce a una $i_{\text{corr}} \approx 0,08 \mu\text{A/cm}^2$, muy pequeña, típica del estado pasivo.

Pues bien, como se puede comprobar en las figuras 5, 7, 8 y 9, “en circunstancias desfavorables” son de temer i_{corr} altas en las estructuras de hormigón armado, del orden de $10 \mu\text{A/cm}^2$, incompatibles con las velocidades límites derivadas de la difusión del oxígeno disuelto en la fase acuosa de la red de poros.

En lenguaje de ingeniería, estas i_{corr} , propias del estado activo, se traducen en penetraciones de la corrosión de unos $100 \mu\text{m/año}$, suficientes, en ocasiones, para que se inicien los procesos de agrietamiento y delaminación de los recubrimientos de hormigón^[4].

Hay que hacer constar que tales “situaciones desfavorables” no son, en modo alguno, excepcionales, pues se suscitan en condiciones tan variadas como las estructuras expuestas al agua de mar artificial (Fig. 5): en agua potable desaireada, si el mortero u hormigón contiene cloruros (Fig. 7); en el acero precorroído, expuesto a soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Fig. 8); etc., etc. En la práctica, se encuentran, pues, numerosos casos en los que las armaduras se corroen a velocidades, uno o dos órdenes de magnitud superiores a las permitidas por la difusión del oxígeno.

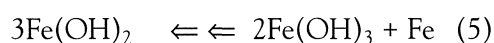
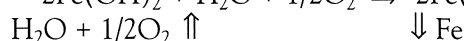
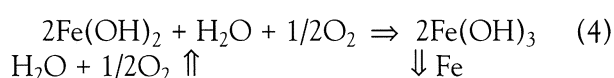
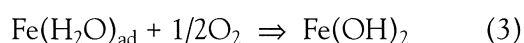
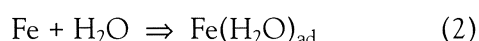
Es más, si la reducción del oxígeno fuera el factor controlante, las i_{corr} deberían aumentar con el secado progresivo del hormigón al vaciarse parcialmente los poros y difundir más rápidamente el oxígeno hasta la interfase acero-hormigón. La experiencia no deja lugar a dudas de que ocurre, precisamente, lo contrario^[6-11].

Todo parece indicar que, en muchas circunstancias desfavorables como las descritas, pero no excepcionales, el progreso de la corrosión exige, al menos a partir de cierto momento, un mecanismo de corrosión con una etapa controlante distinta de la única tenida en cuenta, tradicionalmente, en medios neutros y alcalinos, la reducción del oxígeno disuelto en el electrolito.

4.2. Posibles reacciones catódicas alternativas a la reducción del oxígeno

Se ha comprobado que la presencia de óxidos de Fe(III) acelera la corrosión en el sistema acero-hormigón^[20]. Parece lógico, pues, proponer un proceso catódico que implique la reducción de

Fe(III) a Fe(II), acompañado del paso de átomos de Fe a Fe(II) (corrosión)^[21 y 22]. Este mecanismo, demostrado por Evans para la corrosión atmosférica del hierro^[23], puede resultar complementario a la reducción del oxígeno disuelto, pero necesita un aporte continuado de Fe(III) para mantenerse, de manera que, en medios anaerobios (Fig. 7) solo puede representar una respuesta temporal, pues el aporte continuo de iones Fe³⁺ requiere la presencia del oxígeno en alguna etapa de un proceso como el siguiente o similar:



Iniciado el fenómeno por las reacciones (2) y (3), podría continuar indefinidamente según las reacciones (4) y (5), pero se requiere el consumo del oxígeno para obtener los compuestos de Fe(III) (reacción (4)) consumidos para cerrar el ciclo de corrosión (reacción (5)). En ausencia de oxígeno se agotaría el oxidante existente (Fe³⁺) para corroer tan solo la mitad de equivalentes de Fe a Fe(II), reacción (5).

En último término, la sustancia que se reduce catódicamente sigue siendo el oxígeno (reacción (4)), y, como el fenómeno de corrosión continúa su desarrollo en medios sin oxígeno, hay que pensar en una reacción catódica distinta de la reducción de Fe(III) a Fe(II).

Se han aportado, así mismo, datos experimentales que prueban la descomposición directa del agua por el hierro, cobre y Zinc, a potenciales superiores a los predichos por consideraciones termodinámicas^[24]. Sin embargo, el mecanismo conduce a velocidades de corrosión muy inferiores a las que se observan en las figuras 5-10.

Por exclusión, las soluciones alternativas a la reducción catódica del oxígeno disuelto quedan limitadas a la reducción de protones. Esta posibilidad exige, para conciliar los requisitos termodinámicos con los resultados cinéticos, la generación y mantenimiento de pHs sensiblemente más ácidos que los habituales en el seno del hormigón o en las soluciones saturadas de Ca(OH)₂.

La formación de un pH = 5 en el interior de los resquicios expuestos a soluciones saturadas de Ca(OH)₂ contaminadas con cloruros (Fig. 4 y Tabla I) y la repetida comprobación de un pH = 1-2, en los exudados de las probetas de mortero con adiciones de cloruros que fuerzan *i*_{corr} elevadas, cercanas a 10 μA/cm² (Fig. 1), son realidades experimentales que garantizan la formación de pHs ácidos locales en medios tan alcalinos como el hormigón^[25 y 26], siempre que se cumplan una serie de premisas que, de acuerdo con la experiencia adquirida, podrían reducirse a la necesaria concurrencia de cloruros (u otros iones despasivantes), oxígeno y defectos geométricos superficiales, para la iniciación del proceso, que luego progresa por un complejo mecanismo con varias etapas sucesivas^[27] que se pueden extractar como sigue:

- Formación de pilas de aireación diferencial en los resquicios.
- Formación de pilas de concentración diferencial, por enriquecimiento progresivo de iones Fe²⁺ y Cl⁻ en los resquicios, hasta formar soluciones saturadas de FeCl₂ de hidrólisis fuertemente ácida.
- Se constituyen así pilas locales de pH diferencial, en los resquicios, capaces de romper las películas pasivantes y desencadenar la corrosión en estado activo.
- Progresivo aumento de la superficie corroída, a partir de las picaduras iniciales.

4.3. Contribución relativa de los macropares galvánicos y las micropilas de corrosión

Una elemental regla de diseño es la eliminación de macropares galvánicos en cualquier estructura metálica que deba permanecer expuesta a un medio corrosivo, lo que resulta válido también para las EHA. Si se evita la formación de pares con metales muy distantes del acero en la serie electroquímica, que podrían causar penetraciones locales considerables de la corrosión en el macroánodo, en las proximidades de la unión bimetálica, quedaría el posible macropar entre armaduras activas y pasivas, muy frecuente entre niveles diferentes de refuerzos en las estructuras reales, activado, el más externo, por carbonatación o penetración de los cloruros, mientras que los más profundos permanecen pasivos. En un trabajo anterior^[17], en el que se investigaba el comportamiento de los macropares galvánicos “acero para armar-acero inoxidable AISI 304” en morteros con cloruros, se demostró

que la corrosión provocada por las micropilas de corrosión en las áreas activas supera largamente a la derivada de posibles macropares galvánicos, desmintiendo el papel preponderante de los macropares galvánicos en la degradación de las EHA^[28].

Recurriendo a los SM de la figura 2, con láminas alternativamente precorroidas y limpias (Fig. 3), que simulan muy bien los posibles macropares galvánicos entre armaduras pasivas y activas, se pone en evidencia, una vez más, que las i_{corr} provocadas por las innumerables micropilas de las áreas activas son muy superiores a las corrientes derivadas del macropar entre los dos bloques de láminas limpias y precorroidas. Puede comprobarse que los valores de i_g son similares, en ocasiones, a las i_{corr} estimadas para las láminas limpias (pasivas) por medida de R_p e, incluso, inferiores, otras veces (Fig. 8).

No debe extrañar esta similitud entre i_g y la i_{corr} del acero pasivo, pues el punto figurativo del macropar estaría situado en la intersección de la curva anódica del macroánodo y la curva catódica del macrocátodo. La última, discurre a densidades de corriente muy inferiores que la primera e impone, por tanto, la actividad o corriente del macropar, tal como puede apreciarse en la figura 11.

4.4. Permanencia del carácter protector de los recubrimientos de hormigón

Tradicionalmente, se admite que el hormigón realiza una acción protectora de doble sentido sobre

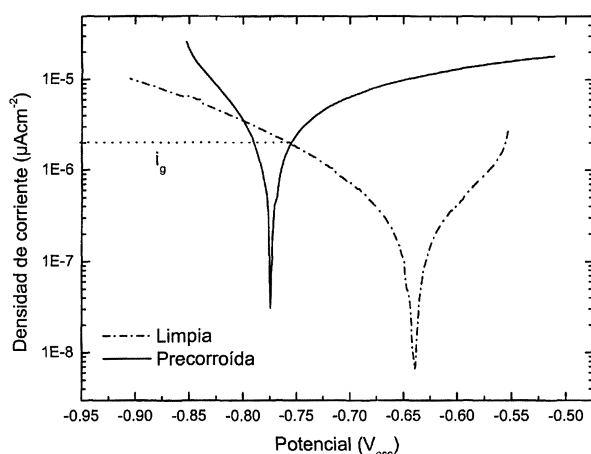


Figura 11. La densidad de corriente debida al macropar entre áreas corroídas y pasivas, i_g , la impone la curva de polarización de las áreas pasivas.

Figure 11. Current density due to the macrocouple between corroded and passive areas, i_g , is imposed by the polarisation curve of the passive areas.

el acero, garantizando la pasividad de las armaduras a causa de su elevado pH y actuando de barrera física contra la penetración de sustancias agresivas.

Pero, a pesar del efecto barrera, los agresivos, si existen en el medio, pueden llegar hasta las armaduras y destruir la pasividad; es cuestión de tiempo. Lo que se persigue es prolongar ese tiempo hasta superar la vida prevista para la estructura en la etapa de proyecto. Cabría plantearse la cuestión de si, cuando la pasividad se rompe, el recubrimiento de hormigón sigue proporcionando protección contra la corrosión de las armaduras.

Habría que contestar negativamente. En apoyo de esta respuesta pueden aducirse los resultados de la figura 9. La corrosión atmosférica se dispara y cesa “casi instantáneamente” con la aparición y secado de capas de agua visibles mientras que, el proceso de corrosión del acero embutido en un mortero húmedo y con cloruros, exhibe un lento amortiguamiento durante varias semanas. Las i_{corr} en el mortero vuelven al valor original en cada periodo de lluvia y, desgraciadamente, de una forma rápida. Si no se puede mantener el pH en valores muy alcalinos desaparece la “imposibilidad” termodinámica que, para la corrosión, representa la pasividad, con el agravante de que el hormigón, como se acaba de demostrar, asegura periodos de humectación mucho más prolongados que la exposición atmosférica del acero desnudo.

Se quiere llamar la atención sobre el hecho sorprendente de que se llegue a i_{corr} bastante parecidas en medios tan distintos como la atmósfera y el mortero de cemento. Para humectaciones elevadas en ambos casos se determinan i_{corr} cercanas a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, y cuando se mantiene un ambiente seco las i_{corr} descienden en ambos medios a valores despreciables, del orden de $0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 9), o incluso menores si la HR ambiental se mantiene muy baja (durante periodos muy prolongados de tiempo, en el caso de las EHA).

4.5. Efecto del grado de corrosión inicial de las armaduras

No resulta infrecuente escuchar que no importa utilizar refuerzos ya corroídos (oxidados), que incluso cierto grado de corrosión mejora la adherencia acero-hormigón. Sin embargo, la experiencia propia es contraria a esta, relativamente extendida, creencia. Las veces que, a petición de alguna empresa constructora, se sometieron a control los comportamientos de armaduras con diversos grados de precorrosión, los resultados obtenidos

aconsejaron siempre ser muy precavidos respecto a este punto. El acero precorroido no se repasivaba, al menos, no lo hacía si el grado de precorrosión era “significativo” [18 y 29]. Se entrecomilla significativo porque puede seguir siendo el fundamento de encendidas controversias.

La figura 10 pone de manifiesto que, grados de corrosión relativamente pequeños, de 239 y 253 g/m² de productos de corrosión, 167 y 177 g/m² de hierro corroido suponiendo que se hubiera formado Fe₂O₃ (0,021 y 0,022 mm de penetración de la corrosión), impiden ya la pasivación del acero, que continúa al cabo de un año, con $i_{\text{corr}} \geq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, propias del estado activo. Para una precorrosión de 116 g/m² (0,01 mm de penetración de la corrosión), la i_{corr} desciende a 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ al finalizar el primer año de exposición, valor que ya puede sugerir un estado pasivo, al menos, en gran parte de la superficie. No obstante, la pasivación habría que catalogarla de imperfecta, pues dicha i_{corr} es todavía un orden de magnitud superior a la exhibida por las armaduras decapadas inicialmente y expuestas en las mismas condiciones.

Todo parece indicar que un grado alto de corrosión impide la pasivación del acero por el hormigón, y que incluso un grado moderado de corrosión, con penetraciones de tan solo 10 μm , conduce a situaciones imprecisas, con respuestas intermedias entre una pasivación perfecta y las usuales en las armaduras que se corroen en el estado activo (Fig. 10).

5. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales aportados permiten establecer las siguientes conclusiones:

- No puede asegurarse la vigencia, en todas las circunstancias, de un control catódico por difusión del oxígeno disuelto en la fase acuosa de la red de poros del hormigón.
- No puede asegurarse el mantenimiento de un pH, invariablemente muy alcalino, en toda la interfase acero-hormigón no carbonatado, en el caso de que los refuerzos hayan perdido la pasividad.
- No es cierto que el efecto de los macropares galvánicos represente siempre una parte vital del proceso global de corrosión del acero embebido en el hormigón.
- No es cierto que el recubrimiento de hormigón represente siempre una protección contra la corrosión de las armaduras, incluso cuando se ha

producido la transición del estado pasivo al activo. En tales circunstancias, impide el secado rápido de la superficie metálica y mantiene una velocidad elevada de corrosión durante periodos prolongados de tiempo.

- Los resultados obligan a poner en duda que el hormigón sea capaz de pasivar las armaduras con grados significativos de precorrosión.
- Cuando la dosificación y procedimientos de fabricación son correctos sigue estando garantizada, en cambio, la consecución del estado pasivo de los refuerzos y, con ello, la durabilidad prácticamente ilimitada de las EHA, si en los ambientes potencialmente agresivos se utilizan medidas preventivas adecuadas.

REFERENCIAS

- [1] F. MORAN, *Inf. Constr.* 46 (1994) 39.
- [2] A. COBO, *Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: Causas y procedimientos de rehabilitación*, Ed. Fundación Escuela de la Edificación, Madrid, 2001, pp. 109-129.
- [3] J.A. GONZÁLEZ, W. LÓPEZ y P. RODRÍGUEZ, *Rev. Metal. Madrid* 28 (1992) 297-305.
- [4] A.COBO, M.N. GONZÁLEZ, E. OTERO y J.A. GONZÁLEZ, *Rev. Metal. Madrid* 36 (2000) 170-178.
- [5] 12-CRC Committee, *Mater. Constr.* 9 (1976) 187-206.
- [6] O.E. GJORV, O. VENNESLAND y A.H.S EL-BUSAIDY, *Proc. Annu. Offshore Technol. Conf.*, Vol. 9, 1977, p. 581.
- [7] G.E. MONFORE, *J. PCA Res. Lab.* 10 (1968) 35.
- [8] J.A. GONZÁLEZ y C. ANDRADE, *Br. Corros. J.* 17 (1982) 21-28.
- [9] R.F. STRATFULL, *Mater. Prot.* 7 (1968) 29-34.
- [10] B.B. HOPE, A.K. IP y D.G. MANNING, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 525.
- [11] W. LÓPEZ, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid, 1992.
- [12] N.D. TOMASHOV, *Theory of corrosion and protection of metals*, Ed. Collier McMillan, Londres, 1966, pp. 367-398.
- [13] F. MANSFELD y V. KENKEL, *Corros. Sci.* 16 (1976) 111.
- [14] F. MANSFELD, S.L. JEANJAQUET y M.W. KENDING, *Atmos. Environ.* 20 (1986) 1179.
- [15] J.A. GONZÁLEZ, *Werkst. Korros.* 29 (1978) 456-460.
- [16] Norma ASTM D 1141-98.
- [17] P. RODRÍGUEZ, E. RAMÍREZ, S. FELIÚ, J.A. GONZÁLEZ y W. LÓPEZ, *Corrosion* 55 (1999) 319-325.
- [18] E. RAMÍREZ, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid, 1994.
- [19] O.E. GJORV, O. VENNESLAND y A.H.S EL-BUSAIDY, *Mater. Perform.* 25 (1986) 39.
- [20] J. AVILA-MENDOZA, J.M. FLORES y U.C. CASTILLO, *Corrosion* 50 (1994) 879.

- [21] C. ANDRADE, M. KEDDAM, X.R. NOVOA, C.M. PÉREZ, C.M. RANGELI y H. TAKENOUTI, *Proc. EMCR2000, 7th Int. Symp. Electrochem. Methods Corros. Res.*, Budapest, 2000.
- [22] J. FLIS, H.W. PICKERING y K. OSSEO-ASARE, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1921-1929.
- [23] U.R. EVANS y C.A.J. TAYLOR, *Corros. Sci.* 12 (1972) 227.
- [24] G. HULQUIST, *Corros. Sci.* 26 (1986) 173.
- [25] E. OTERO, J.A. GONZÁLEZ, S. FELIÚ, W. LÓPEZ y C. ANDRADE, *Proc. 11th Int. Corros. Cong.*, Vol. 2, Florence, Italy, 1990, pp. 459-466.
- [26] J.A. GONZÁLEZ, S. FELIÚ, P. RODRÍGUEZ, E. RAMÍREZ, C. ALONSO y C. ANDRADE, *Mater. Struct.* 29 (1996) 40-46.
- [27] J.A. GONZÁLEZ, E. OTERO, S. FELIÚ, A. BAUTISTA, E. RAMÍREZ, P. RODRÍGUEZ y W. LÓPEZ, *Mag. Concr. Res.* 50 (1998) 189-199.
- [28] SLATER, ASTM-STP 818, Philadelphia, 1983, pp. 34-44.
- [29] J.A. GONZÁLEZ, E. RAMÍREZ, A. BAUTISTA y S. FELIÚ, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 501-511.