

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DPTO. DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA



**Corrosión de las armaduras
embebidas en hormigón en
ambientes de extrema agresividad.
Posibilidades de protección
mediante inhibidores**

TESIS DOCTORAL

Elmer Ramírez Cruz

Ingeniero Industrial

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Madrid, 1994

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DPTO. DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA

**Corrosión de las armaduras embebidas en
hormigón en ambientes de extrema
agresividad. Posibilidades de protección
mediante inhibidores**

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR:

Elmer Ramírez Cruz
Ingeniero Industrial

DIRECTOR:

José Antonio González Fernández
Profesor de Investigación

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Madrid, 1994

***A MIS PADRES,
por supuesto***

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Corrosión y Protección del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM/CSIC, bajo la dirección del Dr. José A. González Fernández, a quién deseo expresar mi mayor agradecimiento por su constante preocupación, estímulo y apoyo personal brindados para la culminación de este trabajo.

Igualmente, expreso mi agradecimiento a la Dra. Concepción Merino C. y al Dr. Angel Pardo Gutiérrez del Cid, tutores de la Tesis, por la acogida dispensada y facilidades brindadas a la presente Tesis.

Esta investigación ha sido financiada por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) del Ministerio de Educación y Ciencia al que agradezco su apoyo.

Quiero expresar también mi gratitud al Dr. Fritz Räuchle y por su intermedio a los organismos alemanes Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, GTZ y Deutscher Akademischer Austauschdienst, DAAD por la beca recibida para mi estancia en España. Igualmente, a la Agencia Española de Cooperación Internacional, AECI/ICI, la posibilidad de poder continuar los estudios con la finalidad de completar la Tesis Doctoral.

Asimismo, deseo expresar mi agradecimiento a la Dirección del CENIM y de manera especial al Jefe del Departamento de Corrosión y Protección, Dr. Manuel Morcillo L., y en su persona a todos los miembros del Departamento, por todas las facilidades y desinteresado apoyo.

RESUMEN

El empleo del Hormigón en masa y armado supera actualmente a todos los otros materiales de construcción considerados conjuntamente, lo que confiere una enorme repercusión en todos los aspectos: científico, técnico, económico y social a las investigaciones capaces de aportar soluciones a la amplia problemática que plantea la durabilidad de las estructuras, ya existentes o futuras, de Hormigón Armado.

En grandes áreas geográficas, la ausencia de agua dulce y la escasez de vías de comunicación obliga a utilizar agua y/o arena de mar en la fabricación del Hormigón. En el estado actual de conocimientos, los métodos de protección disponibles para contrarrestar el efecto agresivo de los cloruros, introducidos en el amasado, se reducen a la protección catódica y al empleo de inhibidores, pues la galvanización parece que no ofrece garantías suficientes para contaminaciones elevadas en cloruros.

La alternativa que parece más prometedora y viable para controlar el fenómeno corrosivo, bajo estas condiciones, es el empleo de inhibidores de corrosión que, añadidos en el momento de la preparación del hormigón, reduzcan la velocidad de corrosión hasta niveles técnicamente tolerables.

Con esta investigación se trata de evaluar distintos inhibidores compatibles con un medio tan alcalino como el hormigón. Para esto se emplearán las Técnicas Electroquímicas más avanzadas, en corriente continua y alterna, sobre probetas de hormigón preparadas con agua y/o arena de mar.

Asimismo, se efectuarán ensayos en solución con el fin de determinar la compatibilidad de los inhibidores con el medio, el umbral mínimo de concentración necesario de los mismos, su eficacia y mecanismo de actuación.

De entre el pequeño número de inhibidores estudiado en el Hormigón con cierta profundidad, destacan los nitritos como los más prometedores, por que no alteran significativamente sus propiedades físico-químicas y muestran la máxima eficacia protectora. Pero no han recibido, hasta el momento, respuesta satisfactoria dos cuestiones importantísimas: la temporabilidad o permanencia del efecto protector de los nitritos y el riesgo de la corrosión localizada, que parece inherente a los inhibidores anódicos como el nitrito.

El objetivo principal de esta investigación es encontrar respuesta a ambas cuestiones, a través de enfoques totalmente originales en su gran mayoría, así como la búsqueda de otro inhibidor o combinación de inhibidores, que supongan alternativas reales a los nitritos.

INDICE

RESUMEN	I
1. INTRODUCCION	1
1.1. GENERALIDADES	1
1.2. COMPONENTES DE LOS CEMENTOS	3
1.3. PROPIEDADES DE LOS CEMENTOS.	6
1.4. DURABILIDAD DEL HORMIGON ARMADO	11
1.5. EFECTOS DE LA CORROSION EN LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGON ARMADO	15
1.6. METODOS DE PROTECCION	19
1.6.1. PROTECCION CATODICA	23
1.6.2. GALVANIZACION DE LAS ARMADURAS	24
1.6.3. RECUBRIMIENTOS DE RESINAS EPOXI	26
1.6.4. INHIBIDORES DE CORROSION	27
1.6.5. RECUBRIMIENTOS SOBRE EL HORMIGON	27
1.6.6. OTROS METODOS DE PROTECCION	28
1.7. CONTROL DE LA CORROSION DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGON ARMADO MEDIANTE INHIBIDORES	29

2 . OBJETIVOS	37
2.1. OBJETIVOS PRINCIPALES	37
2.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS	39
3. TECNICAS EXPERIMENTALES	41
3.1. METODOS ELECTROQUIMICOS: CONCEPTOS GENERALES	41
3.1.1. MEDIDA DEL POTENCIAL DE CORROSION	47
3.1.2. MEDIDA DE LOS POTENCIALES CRITICOS DE RUPTURA Y DE REPASIVACION	48
3.1.3. DETERMINACION DE LA INTENSIDAD DE LOS MACROPARES	49
3.1.4. METODO DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION O DE POLARIZACION LINEAL	51
3.1.5. OBTENCION DE CURVAS DE POLARIZACION	53
3.1.6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA, EIE.	57
3.2. ENSAYOS REALIZADOS	60
3.2.1. ENSAYOS EN SOLUCION	60
3.3. ENSAYOS CON PROBETAS DE MORTERO	64
3.3.1. COMPENSACION CON NO_2^- DEL EFECTO AGRESIVO DE LOS Cl^- DEL AGUA DE MAR	64
3.3.2. PERMANENCIA DEL EFECTO PROTECTOR EN CONDICIONES DE IMMERSION	67
3.3.3. BUSQUEDA DE INHIBIDORES ALTERNATIVOS	70
3.3.4. PROTECCION DE SUPERFICIES PRECORROIDAS	71
3.3.5. COMPORTAMIENTO DEL ACERO SOMETIDO A POLARIZACIONES FUERTES	71
3.3.6. COMPARACION CON OTROS METODOS DE PROTECCION	72

3.3.7. ENSAYOS A ESCALA INTERMEDIA ENTRE EL LABORATORIO Y LAS ESTRUCTURAS REALES	66
---	----

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES. 76

4.1. ENSAYOS EN SOLUCION 76

4.1.1. DETERMINACION DE LA RELACION $[NO_2^-]/[Cl^-]$ CRITICA.	76
--	----

4.1.2. DETERMINACION DE LOS POTENCIALES DE RUPTURA Y DE LA DIFERENCIA: $E_r - E_{corr}$	80
--	----

4.1.3. CINETICA DE EXTRACCION DE NITRITOS Y CLORUROS	81
--	----

4.1.4. PROSPECCION DE NUEVOS INHIBIDORES.	86
---	----

4.2. ENSAYOS CON PROBETAS DE MORTERO 89

4.2.1. COMPENSACION CON NO_2^- DEL EFECTO DE LOS Cl^- DEL AGUA DE MAR	89
--	----

4.2.2. PERMANENCIA DEL EFECTO PROTECTOR EN CONDICIONES DE INMERSION.	102
---	-----

4.2.3. BUSQUEDA DE INHIBIDORES ALTERNATIVOS	107
---	-----

4.2.4. PROTECCION DE SUPERFICIES PRECORROIDAS.	116
--	-----

4.2.5. COMPORTAMIENTO DEL ACERO SOMETIDO A POLARIZACIONES FUERTES.	121
---	-----

4.2.6. COMPARACIÓN CON OTROS METODOS DE PROTECCION	132
--	-----

4.2.7.- ENSAYOS A ESCALA INTERMEDIA ENTRE EL LABORATORIO Y LAS ESTRUCTURAS REALES	151
---	-----

5. DISCUSION DE RESULTADOS 155

5.1. ENSAYOS EN SOLUCION 155

5.1.1. DETERMINACION DE LOS POTENCIALES CRITICOS	155
--	-----

5.1.2. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS	161
---	-----

5.1.3. PERMANENCIA DEL EFECTO PROTECTOR DE LOS NITRITOS	170
5.1.4. PROSPECCION DE NUEVOS INHIBIDORES	175
5. 2. ENSAYOS CON PROBETAS DE MORTERO.	177
5.2.1. COMPENSACIÓN CON NITRITOS DEL EFECTO DESPASIVANTE DE LOS CLORUROS	177
5.2.2. ANALISIS DE LA RESPUESTA A SEÑALES DE CORRIENTE ALTERNA	182
5.2.3. PERMANENCIA DEL EFECTO PROTECTOR DE LOS NITRITOS	193
5.2.4. INHIBIDORES ALTERNATIVOS A LOS NITRITOS	195
5.2.5. ALGUNAS CONSIDERACIONES PRACTICAS SOBRE LA UTILIZACION DE LOS NITRITOS	198
5.2.5.1. Protección de superficies precorroídas	198
5.2.5.2. Posibilidades de protección de estructuras precorroídas por aplicación externa de soluciones de nitritos	200
5.2.6. COMPORTAMIENTO DEL ACERO EMBEBIDO EN HORMIGON SOMETIDO A POLARIZACIONES FUERTES	201
5.2.7. COMPARACION CON OTROS METODOS DE PROTECCION	204
5.2.7.1. Aplicación de recubrimientos impermeabilizantes	204
5.2.7.2 Galvanización de las armaduras	207
5. 2. 8. ENSAYOS A ESCALA INTERMEDIA ENTRE EL LABORATORIO Y LAS ESTRUCTURAS REALES	214
5.2.8.1. Principales dificultades para la aplicación de las técnicas electroquímicas in-situ	214
5.2.8.2. Mapas de potenciales y estimaciones de ícorr	220
6. EVALUACION DE OBJETIVOS.	208
7 . CONCLUSIONES	212
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS216

1. INTRODUCCION

1.1. GENERALIDADES

Los conglomerantes son esenciales en la industria de la construcción y su empleo se remonta a los primeros tiempos del género humano. La propiedad esencial de los conglomerantes es la de endurecerse en contacto con aire o agua, en el proceso de fraguado, sirviendo de adhesivos de otros materiales que se encuentren en ellos.

Se distinguen dos tipos fundamentales de conglomerantes: los aéreos y los hidráulicos. Los primeros sólo son capaces de endurecer y mantenerse sin deterioro en contacto con el aire, como la cal y el yeso, mientras que los hidráulicos necesitan el concurso del agua.

Estos productos que fraguan se denominan morteros y se emplean como adhesivos amasándolos con agua. Los morteros naturales son una mezcla de conglomerante (cal) con arena (arcilla), variando sus propiedades con la proporción. Si se mezclan con grava o cantos rodados resultan los hormigones.

Los morteros de cemento, consisten en mezclas de cemento, un conglomerante industrial, arena y agua, en proporciones adecuadas. Cuando el cemento se amasa con agregados finos (arena) y agregados gruesos (grava), al material compuesto resultante se le denomina hormigón, o concreto en los países de habla hispana.

Las propiedades fundamentales que definen las características y calidad del hormigón son: su elevada resistencia a la compresión y su gran durabilidad frente a numerosos medios naturales e industriales. En cambio, el hormigón es un material que resiste mal a la tracción, lo que explica que, desde hace más de un siglo, se presente asociado a refuerzos de acero, constituyendo un material de construcción mixto, el **hormigón armado (HA)**.

Los iniciadores del HA como material de construcción fueron los franceses Monier y Coignet, que ya en 1867 dieron las reglas para la fabricación de vigas, bóvedas, tubos, etc. Desde entonces, a lo largo de un siglo, la técnica del HA ha experimentado un amplio desarrollo, pudiendo decirse que en la actualidad este material ha llegado a ser de empleo preferente en numerosas aplicaciones, siendo estas más amplias que las de cualquier otro material de construcción ¹.

A diferencia del hormigón en masa, inadecuado para componentes estructurales que hayan de resistir tracciones o flexiones, el hormigón armado, que combina la gran resistencia a la compresión propia con la excelente resistencia a la tracción del acero, resistencia de la que carecen las piedras naturales, ofrece unas propiedades excepcionales para la industria de la construcción. Además, el coste relativamente bajo de sus componentes, unido a la ilimitada adaptabilidad a las formas más

diversas, hace que pueda aplicarse a casi todo tipo de construcciones, de manera competitiva con la piedra, el acero y la madera ² .

1.2. COMPONENTES DE LOS CEMENTOS

Los cementos son el resultado del perfeccionamiento de los morteros hidráulicos y se forman por reacción del CaO con caolín (SiO_2) o arcillas, cuya fórmula general puede representarse por: $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$.

La fabricación tiene lugar en un horno a temperatura elevada. La cal y las arcillas funden a temperaturas muy distintas y la reacción se llevaría a cabo con dificultades. Para facilitar la reacción se utilizan arcillas impuras, o se impurifican con Fe_2O_3 y álcalis, que actúan como fundentes, consiguiéndose una reacción rápida con la cal, formándose un ferrito cálcico que disuelve las arcillas, dando lugar a los silicatos de cal, componentes esenciales del cemento.

La reacción entre las materias primas que se relacionan en la **Tabla 1**, distinguiendo entre componentes principales y secundarios, según la proporción en que intervienen, se lleva a cabo en un horno rotatorio, a temperaturas que alcanzan los 1500°C . El proceso tiene lugar a través de un vidrio intermedio entre los gránulos de CaO y SiO_2 , el ferrito cálcico, que actúa como disolvente y ionizante. Conviene, pues, un alto grado de molturación para favorecer el contacto íntimo entre la cal y la sílice (**Fig. 1**).

TABLA 1.- Componentes mineralógicos de los cementos

Componentes principales	% Medio	Fórmula
Cal (óxido de calcio)	62,5	CaO
Sílice (anhidrido silíceo)	20,0	SiO ₂
Alúmina (óxido de aluminio)	6,5	Al ₂ O ₃
Oxido férrico	2,0	Fe ₂ O ₃
Componentes secundarios		
Magnesia (óxido de magnesio)	2,0	MgO
Anhidrido Sulfúrico	2,0	SO ₃
Cal libre (óxido de calcio no combinado)	1,0	Ca
Alcalis (óxidos de sodio y potasio)	0,5	Na ₂ O, K ₂ O
Pérdida al fuego	2,0	P.F.
Residuo Insoluble	1,0	R.I.

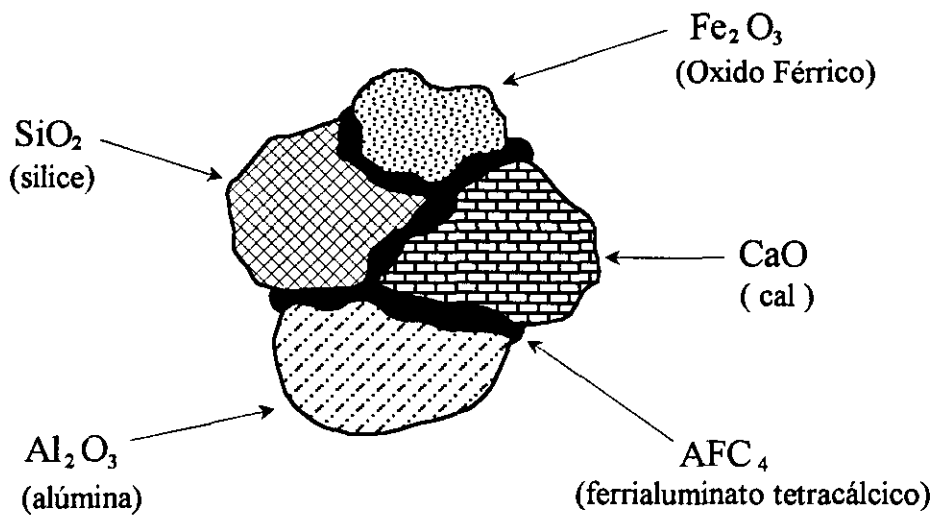
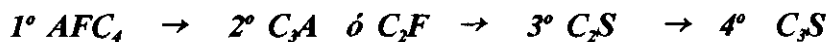


Fig.1.- Al reaccionar los componentes mineralógicos del cemento aparecen en el horno los componentes finales, en el siguiente orden:



Hasta que no se sobrepasan los 1000°C en el horno, no se producen reacciones. Por encima de la citada temperatura empieza la formación de silicatos, aluminatos y ferritos, que constituyen el cemento. A unos 1250°C la masa empieza a ablandar y a 1400-1500°C se aglutina en granos de 2-3 cm de diámetro, de un color gris verdoso, que constituyen el denominado clinker. Los pasos sucesivos son:

a.- El primer compuesto que se forma es el ferrialuminato tetracálcico, AFC_4 , porque es la composición del eutéctico de punto de fusión más bajo. La cantidad formada la determina el componente que se halla en menor proporción, el Fe_2O_3 .

b.- A continuación se forma aluminato tricálcico, C_3A , en la cantidad permitida por la alúmina no combinada anteriormente, o ferrito bicálcico, C_2F , en el caso de que la proporción de Fe_2O_3 supere a la de Al_2O_3 .

c.- La cal sobrante reacciona con la sílice en la materia pastosa formada en el horno, para dar silicato bicálcico, C_2S , y la cal aún sobrante da silicato tricálcico, C_3S , por reacción con el C_2S .

d.- Puede quedar aún cal libre si la dosificación de materia prima no es correcta, o si la reacción en el horno ha sido incompleta.

Los componentes secundarios no reaccionan en el horno y quedan en forma de óxidos, igual que en las materias primas, en el clinker. Este clinker se muele con un 5-6% de yeso, habitualmente, para obtener un polvo que se conoce como cemento.

1.3. PROPIEDADES DE LOS CEMENTOS

La propiedad esencial de los cementos es la de dar, mezclados con el agua, una pasta que fragua y endurece, tanto al aire como bajo el agua.

El cemento se puede amasar con agua y arena, constituyendo los morteros hidráulicos. Si además se añaden piedras o gravilla se obtienen hormigones, que se denominan armados cuando incluyen refuerzos de hierro.

Los cementos, amasados solos o en forma de mortero u hormigón, solidifican rápidamente por absorción de agua (fraguado), endureciendo después lentamente. Las sustancias que componen el cemento se hidratan, precipitando como geles, que cristalizan después, o directamente, como cristales microscópicos, que crecen y forman un entramado, al que deben su rigidez y resistencia los cementos fraguados. La **Tabla 2** resume las principales reacciones que tienen lugar durante la hidratación, con indicaciones sobre la rapidez con que tienen lugar y los cambios de volumen, cuando se producen.

Un exceso de CaO es perjudicial y, sobre todo, el MgO, porque se hidratan muy lentamente, terminando el fraguado cuando el cemento a alcanzado rigidez. Además, como el fenómeno se realiza con aumento de volumen, se pueden producir fracturas en la masa.

TABLA 2.- Reacciones principales que tienen lugar durante el fraguado y la hidratación del cemento

Componente	Velocidad de reacción	Producto de la hidratación
$\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$	rápida	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{XH}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$	lenta	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{XH}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$	muy rápida	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$	indefinible	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (hidrato amorfo)
CaO	lenta	$\text{Ca(OH)}_2 + \Delta V$
MgO	muy lenta	$\text{Mg(OH)}_2 + \Delta V$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	---	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (sal de Candlot)

Los silicatos son los que proporcionan al fraguar la máxima resistencia. El C_3S fragua rápidamente en 6-7 días, tendiendo luego asintóticamente a un límite máximo de resistencia, sin que ésta aumente apenas. En cambio, el C_2S fragua con mayor lentitud, alcanzando la resistencia máxima al cabo de un tiempo mucho mayor. La proporción entre ambos puede regular el tiempo de desencofrado, la resistencia a edades tempranas y el calor de hidratación, puesto que el C_3S desprende mucho más calor que el C_2S , etc.

Un exceso de Al_2O_3 perjudica la calidad del cemento, porque se formará mucho C_3A , que se hidrata instantáneamente, constituyendo puentes entre las partículas y dando rigidez antes de terminar aún el amasado. Los inconvenientes mayores del C_3A son:

* El fraguado relámpago, y

- * La poca resistencia que confiere al cemento, que es atacado por el agua de mar y por las aguas selenitosas.

Los efectos desfavorables del C_3A pueden controlarse con adiciones de Fe_2O_3 , que consumen la alúmina en forma de AFC_4 antes de que se forme el C_3A . Normalmente queda un exceso de Al_2O_3 sin combinar que reacciona después para dar C_3A . Cuando hay suficiente Fe_2O_3 , después del AFC_4 se forma ferrito bicálcico, C_2F , en lugar del C_3A y después se obtienen los componentes esenciales del cemento, los C_3S y C_2S .

Otra forma de evitar el fraguado relámpago del C_3A consiste en añadir al clinker $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, que se combina con el C_3A formando sal de Candlot, un sulfoaluminato cálcico hidratado (**Tabla 2**). La hidratación del C_3A no se produce mientras exista yeso que pueda formar sulfoaluminatos. El yeso es pues un retardador del fraguado que, evitando el fraguado relámpago, facilita la puesta en obra del hormigón. No obstante, conviene no añadir un exceso de yeso y que quede algo de C_3A libre, que inicie el fraguado sin llegar a producir una rigidez instantánea.

Cuando se emplea hemihidrato, $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$, en lugar del dihidrato, se produce un "falso fraguado", que no debe confundirse con el fraguado relámpago. El hemihidrato fragua por sí mismo, en forma instantánea en presencia de cemento, dando lugar a una rigidez pasajera de la pasta, que desaparece al seguir amasando, con el paso de hemihidrato a dihidrato.

La hidratación no termina con el fraguado, sino que puede seguir a lo largo de días y meses, continuando el proceso y el endurecimiento

a costa del agua de los poros. Sólo cuando el cemento se ha hidratado totalmente alcanza su resistencia mecánica definitiva.

La contribución de los principales componentes mineralógicos del clinker a las características del fraguado y a las propiedades finales del hormigón se resumen en la **Tabla 3**.

TABLA 3.- Propiedades conferidas por los distintos componentes del cemento

Componente	Velocidad de hidratación	Resistencia mecánica	Calor de hidratación
C_3S	Grande	Grande y rápida	Elevado (20 cal/g)
C_2S	Pequeña	Grande pero diferida	Diferido (60 cal/g)
C_3A	Instantánea	Pequeña y rápida	Elevado y rápido (210 cal/g)
AFC_4	Media	Pequeña y lenta	Medio (100 cal/g)
CaO	Lenta	---	Alto (279 cal/g)
MgO	Lentísima	---	Alto (203 cal/g)

Considerando como impurezas todos los componentes a excepción de la cal y de la sílice, se puede representar la composición de todos los cementos en diagramas ternarios simplificados como el de la **Fig. 2**, con un 100% de CaO, SiO₂ e impurezas en los vértices. Si se supone el cemento formado sólo por los componentes esenciales, SiO₂ y CaO, todas las variedades posibles se encontrarían en la línea AC, entre T y B, puntos que corresponden a las composiciones del C₃S y del C₂S, respectivamente. Pero suele haber un 15-25% de sustancias que no son ni SiO₂ ni CaO, desplazándose el punto representativo del sistema hacia el vértice B. Los cementos se hallarán representados por puntos interiores al cuadrilátero 1234.

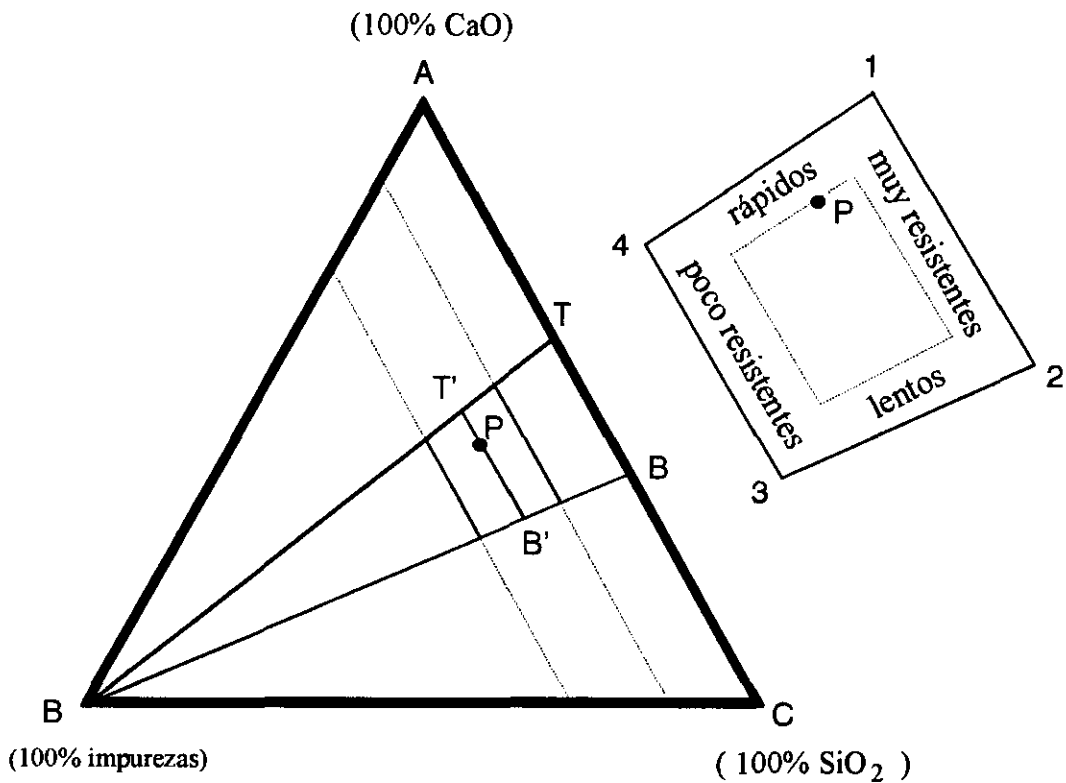


Fig. 2.- Diagrama ternario de composición de los cementos

La proporción entre C_3S y C_2S de un cemento de la composición indicada por el punto P vendrá dada por la regla de los momentos químicos, de forma que:

$$\frac{C_3S}{C_2S} = \frac{PB}{PT} \quad (1,1)$$

Si todo fuera C_3S el punto P se desplazaría hasta T' y si la cantidad de C_3S fuera nula, P se confundiría con B'.

Cuanto mayor sea la proporción de impurezas menos resistentes serán los cementos, pero también sería menor su punto de fusión y se

consumiría menos energía en la fabricación. Teniendo en cuenta la velocidad de fraguado del C_3S y del C_2S , aumentará la rapidez de fraguado al hacerlo la relación C_3S / C_2S . En el esquema de la derecha de la **Fig. 2** se resumen las características más importantes de los cementos. Por ejemplo, el cemento cuya composición corresponde al punto P será de fraguado rápido y de fusibilidad y resistencia intermedias.

1.4. DURABILIDAD DEL HORMIGON ARMADO

El hormigón, como el resto de los materiales de construcción, se proyecta con la idea de que permanezca estable a lo largo del tiempo, sin perder ninguna de las propiedades físicas y químicas que le caracterizan.

Debido a su constitución, el hormigón contiene poros, algunos de ellos interconectados entre sí, que pueden resultar de importancia crítica en su durabilidad, ya que los agentes agresivos externos tienen una vía de penetración a través de ellos, por capilaridad o difusión. Frecuentemente el fallo prematuro es atribuible a la baja calidad del hormigón (relaciones agua/cemento demasiado altas, relaciones cemento/áridos demasiado bajas, puesta en obra inadecuada, etc.).

En la **Tabla 4** se ofrece una lista de los factores físicos que más contribuyen a que el cemento pierda sus propiedades conglomerantes, junto a una sucinta descripción de los fenómenos que producen y de las medidas eficaces para contrarrestarlos o prevenirlos.

TABLA 4.- Principales factores físico - químicos que limitan la durabilidad del hormigón

Factores de deterioro	Fenómenos que producen	Medidas correctoras
<p>FISICOS:</p> <p>Ciclos de hielo/deshielo</p>	<p>Los efectos destructores de los ciclos hielo-deshielo en el hormigón se conocen desde hace muchos años y deben su importancia a la escasa resistencia a la tracción de este material de construcción.</p>	<p>La correcta utilización de aditivos inclusores de aire ha reducido grandemente la frecuencia y severidad de los daños producidos por los ciclos de hielo/deshielo.</p>
<p>Ciclos térmicos y de humedad</p>	<p>Los cambios drásticos en temperatura y humedad producen variaciones de volumen que pueden fisurar el hormigón.</p>	
<p>QUIMICOS:</p> <p>Iones sulfato</p>	<p>Los medios con iones sulfato, como el agua de mar, reaccionan con el C_3A para dar estringita o sal de Candlot, incluso después del fraguado, con aumento de volumen y fracturación del hormigón.</p>	<p>Utilización de cementos P.A.S. (Portland antisulfatos). Existen dos caminos: Las adiciones de Fe_2O_3 para consumir el Al_2O_3 como AFC₄ y las adiciones de yeso para consumirlo durante el fraguado formando sal de Candlot.</p>
<p>Presencia de MgO</p>	<p>Una proporción excesiva de MgO inicialmente, a causa de su hidratación, lentísima y expansiva, puede ir desmoronando el hormigón. La presencia de MgO en el medio, una vez endurecido el hormigón, puede causar problemas similares, al reaccionar con el agua de los poros.</p>	<p>Evitar un exceso de MgO en las materias primas</p>
<p>MEDIOS ACIDOS</p>	<p>Debido a la alcalinidad de los cementos, el hormigón reacciona con la mayoría de los medios ácidos como el CO_2, el SO_2, los ácidos minerales, etc. El CO_2 reacciona con mucha facilidad para dar $CaCO_3$, obturando los poros del hormigón, resultando beneficioso para éste, pero perjudicial para las armaduras, cuando el frente de carbonatación penetra hasta ellas.</p>	<p>Reducir al máximo la penetrabilidad del hormigón con bajas relaciones agua/cemento, buena compactación y una hidratación/curado correctos, etc. Empleo de elevadas dosificaciones de cemento</p>
<p>CORROSION DE LAS ARMADURAS</p>	<p>Provocada especialmente por la presencia de cloruros o la carbonatación del hormigón, es la causa del deterioro de las estructuras de hormigón armado y se estudia, desde distintos enfoques, en todos los países desarrollados.</p>	<p>El estudio de las medidas preventivas o correctoras a través de la adición de inhibidores, que es el objetivo principal de este estudio.</p>

En general la calidad del hormigón, expresada en términos de permeabilidad o penetrabilidad, es la característica principal a la hora de determinar su durabilidad.

Como ya se ha expuesto, debido a la escasa resistencia a la tracción del hormigón la inmensa mayoría de las estructuras se proyectan en hormigón armado, la durabilidad del cual resulta limitada esencialmente por la corrosión de las armaduras.

Todas las excelentes propiedades, ya enumeradas, del hormigón como material de construcción, resultarían valdías si no fuera por una propiedad adicional no considerada hasta ahora, ***su capacidad de proteger las armaduras embebidas en él contra la corrosión.***

Dicha capacidad la confiere el elevado pH del hormigón, mayor que 12,6 ^{3, 4, 5}, impuesto por el Ca(OH)_2 formado en la hidratación de los componentes mayoritarios del cemento: C_3S y C_2S (Tabla 2), que garantiza la pasividad de las armaduras y, con ello, su larga vida en servicio.

Mientras la corrosión del acero sin proteger da lugar a serios problemas de mantenimiento en todos los ambientes húmedos, la corrosión del acero embebido en el hormigón, como consecuencia de la pasividad, queda limitada a unos cuantos casos especiales. Estos casos especiales se presentan cuando algún factor de corrosión, o combinación de factores, provocan la transición del estado pasivo al activo. Tradicionalmente, se admite que los requisitos esenciales ^{6, 7}, para que dicho proceso tenga lugar son:

1°.- La presencia de iones despasivantes, cloruros en la inmensa mayoría de los casos, en cantidad suficiente para romper localmente la película pasivante del acero.

2°.- La carbonatación del hormigón, que reduce el pH del mismo hasta un valor insuficiente para mantener el estado pasivo.

3°.- Naturalmente, la combinación de ambos factores.

Habría que considerar otros factores desencadenantes de la corrosión mucho menos frecuentes, como pueden ser los que derivan de una puesta en obra defectuosa, o de errores graves desde el aspecto de los fundamentos de la corrosión. Tales factores desencadenantes menores serían, entre otros ⁸ :

4°.- Pilas de pH diferencial y de aireación diferencial, debidas a coqueras, fisuras, defectos superficiales, combinación de hormigones diferentes, etc.

5°.- Pilas galvánicas.

6°.- Corrientes erráticas.

Sin embargo, que la corrosión se desencadene, porque las condiciones termodinámicas sean favorables para ello, no significa que progrese a velocidad significativa. Aquellos factores de corrosión que no son capaces de desencadenar el proceso, pero que condicionan la peligrosidad del mismo, haciendo que se desarrolle a velocidad apreciable, son los denominados factores condicionantes, que pueden ser acelerantes o retardadores del ataque. Los más importantes factores acelerantes son

el oxígeno y el agua (oferta de electrólito) ⁸ . Los factores retardadores más significativos son los inhibidores de la corrosión. Por lo general, con disponibilidades crecientes de agua y oxígeno se incrementa el ataque, mientras que los aditivos inhibidores lo reducen, a veces sustancialmente ^{9,10} . En el esquema de la Fig. 3 se intenta representar la situación, teniendo en cuenta que los cloruros, por sí solos, en contra de la opinión tradicional, no son capaces de iniciar la corrosión en estado activo de las armaduras, necesitando, en los primeros momentos, *el concurso del oxígeno y de resquicios u otro tipo de heterogeneidades geométricas en la interfase acero/hormigón* ^{9,10} .

1.5. EFECTOS DE LA CORROSION EN LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGON ARMADO.

La corrosión de los refuerzos de HA da lugar a síntomas visibles en forma de manchas de óxido, grietas del recubrimiento de hormigón y desprendimientos del mismo. En algunas circunstancias, sin embargo, pueden ocurrir deslaminaciones en elementos estructurales sin ningún signo previo de deterioro en la superficie.

La causa de esta sintomatología radica en que los productos derivados de la corrosión de las armaduras son más voluminosos que el acero destruido en producirlos, lo que se traduce en la aparición de tensiones radiales que deforman el hormigón circundante, sometiéndolo a tensiones de tracción.

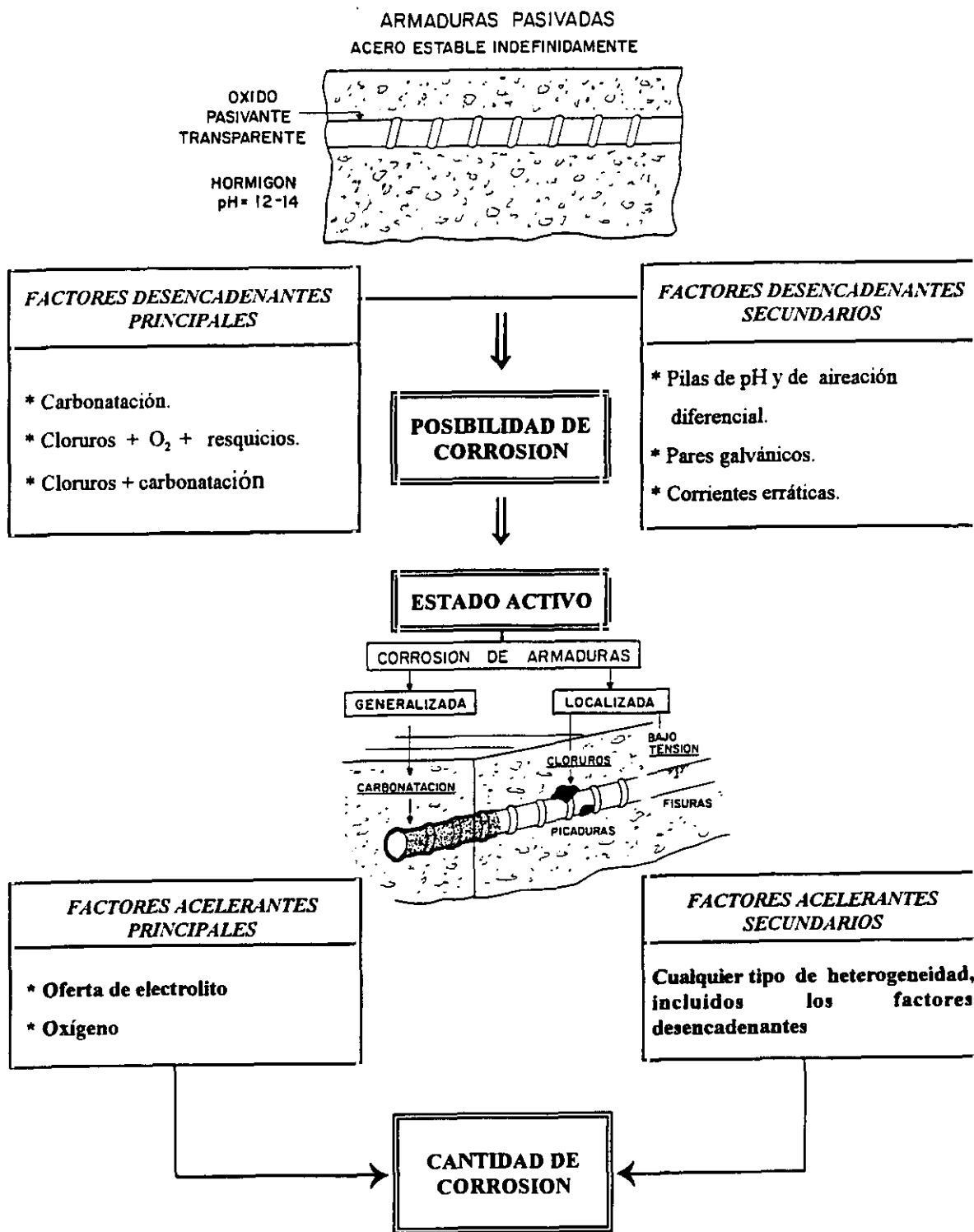


Fig. 3.- Factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión de las estructuras de hormigón armado

Con frecuencia, debido a la pequeña resistencia del hormigón a la tracción, se acaba produciendo una fisuración del recubrimiento, que discurre longitudinalmente paralela a las armaduras corroídas. Si no se detiene el proceso, puede saltar todo el recubrimiento, dejando al descubierto las armaduras.

En la Fig. 4 se comparan los volúmenes relativos que pueden alcanzar los productos de corrosión del hierro con respecto al volumen de metal destruido ¹¹. Resulta evidente que si los productos de corrosión no migran a través de los poros, pequeñas cantidades de metal corroído pueden generar tensiones considerables.

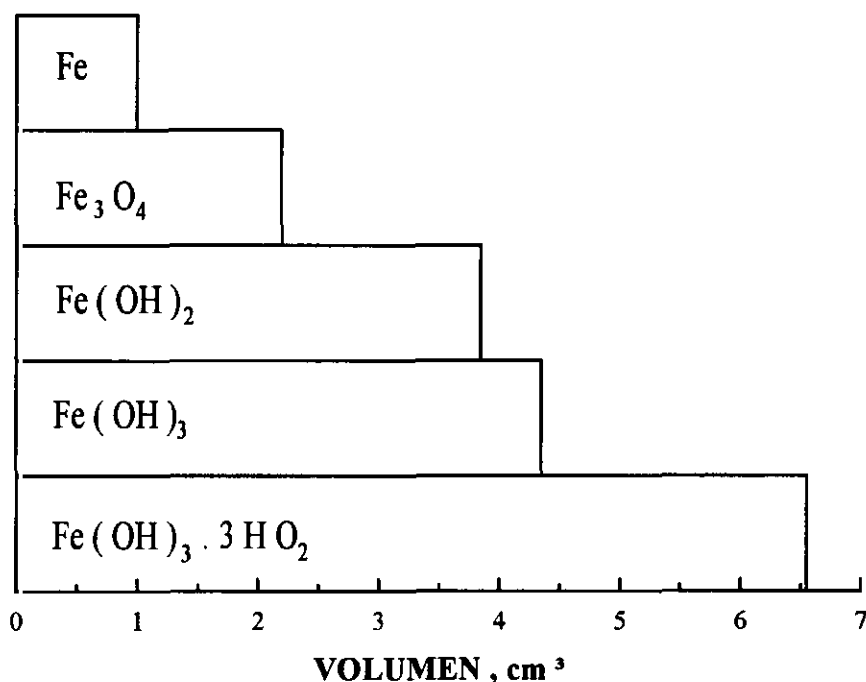


Fig. 4.- Volumen relativo aproximado de los productos de la corrosión del hierro

Los efectos de la corrosión, en resumen, se manifiestan en las tres vertientes consideradas en el esquema de la **Fig. 5** : sobre el acero, sobre el hormigón y sobre la adherencia acero/hormigón ¹² .

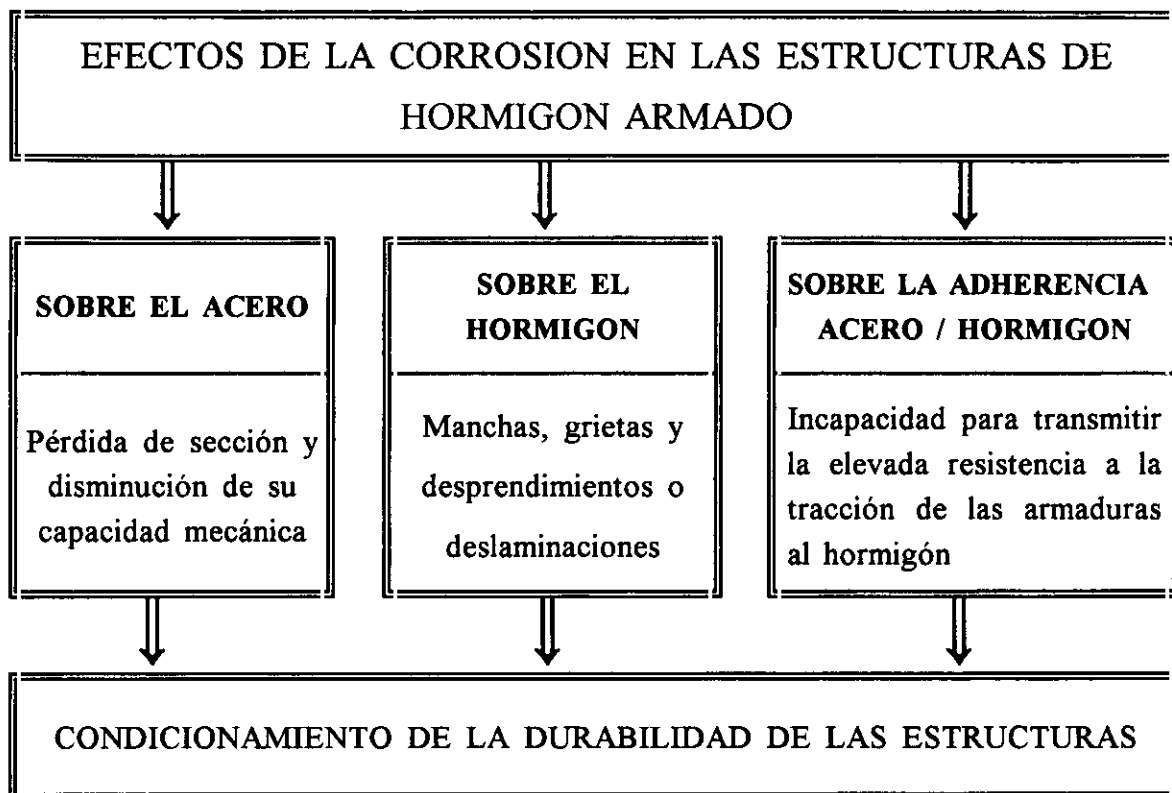


Fig. 5.- Efectos y síntomas visibles de la corrosión en las estructuras de hormigón armado

La acumulación de todos los efectos de la corrosión es la principal causa de deterioro de las estructuras de HA y la que limita, por tanto, su durabilidad. No existe un límite máximo tolerable de corrosión, que puede variar según la finalidad de las estructuras, ni un índice numérico de aceptación general para el cálculo de durabilidades, pues se estiman con relación a distintos parámetros: la adherencia entre el hormigón y las armaduras ¹³, la pérdida de capacidad portante ¹⁴, la reducción de sección de las armaduras ¹⁵, el tiempo necesario para que las sustancias agresivas del medio penetren hasta las armaduras ¹⁶ o, incluso, la sintomatología visible de deterioro ¹⁷. En cualquier caso, sea cual sea el parámetro elegido para la estimación, son siempre los efectos de la corrosión la causa de la variación de dicho parámetro. Desde hace tiempo, la corrosión de las armaduras es un aspecto al que se concede la mayor importancia en el mantenimiento de las estructuras existentes ¹⁸, porque ha contribuido a colapsos estructurales de amplísima repercusión ^{19,20}.

1.6. METODOS DE PROTECCION

Para asegurar una durabilidad adecuada a las estructuras de HA resultan decisivas la calidad y espesor del recubrimiento de hormigón, ya que es la única barrera para un medio ambiente siempre agresivo para el acero. La vida en servicio de una estructura, según el modelo simplificado de Tuutti ²¹, puede considerarse integrada por dos periodos, el de iniciación y el de propagación (**Fig. 6**). El primero se extiende hasta el momento en que el CO₂ atmosférico y/o los cloruros del medio, caso de que éste los tuviera, llegan en cantidad suficiente hasta las armaduras para desencadenar la corrosión en estado activo del acero, a una velocidad significativa, iniciándose, entonces, el periodo de propagación.

Actuando sobre el espesor y la calidad del recubrimiento puede prolongarse el periodo de iniciación de forma que se cumplan las previsiones de vida en servicio prevista en proyecto. La calidad del recubrimiento depende de multitud de factores, como puedan ser: el tipo de cemento, la dosificación del hormigón, los grados de hidratación y compactación, las relaciones agua/cemento (a/c) y cemento /arena (c/a), etc. Aunque sea una visión parcial de la calidad, el factor que mejor puede representarla por sí sólo quizás sea la porosidad o penetrabilidad, una medida representativa de la eficacia de la barrera que el recubrimiento opone a la penetración de los agentes agresivos del medio. En la Fig. 7 ²², puede observarse hasta que punto una excesiva relación a/c puede perjudicar la calidad del hormigón, variaciones cualitativamente similares pueden encontrarse para los grados de compactación e hidratación.

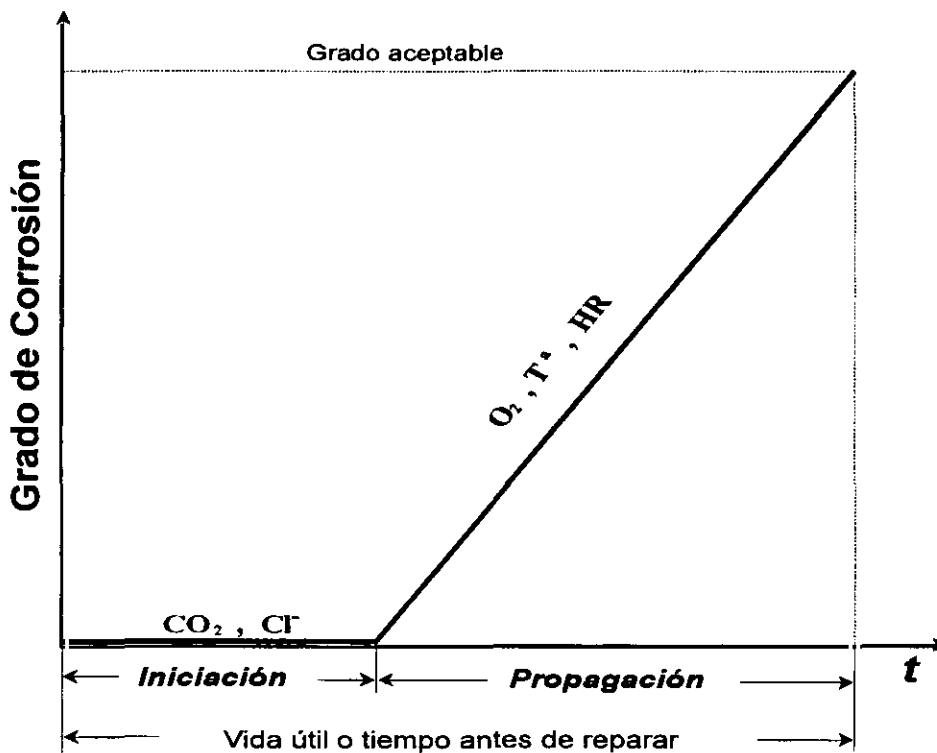


Fig. 6.- Modelo de Tuutti de estimación de la vida en servicio en las estructuras de Hormigón Armado.

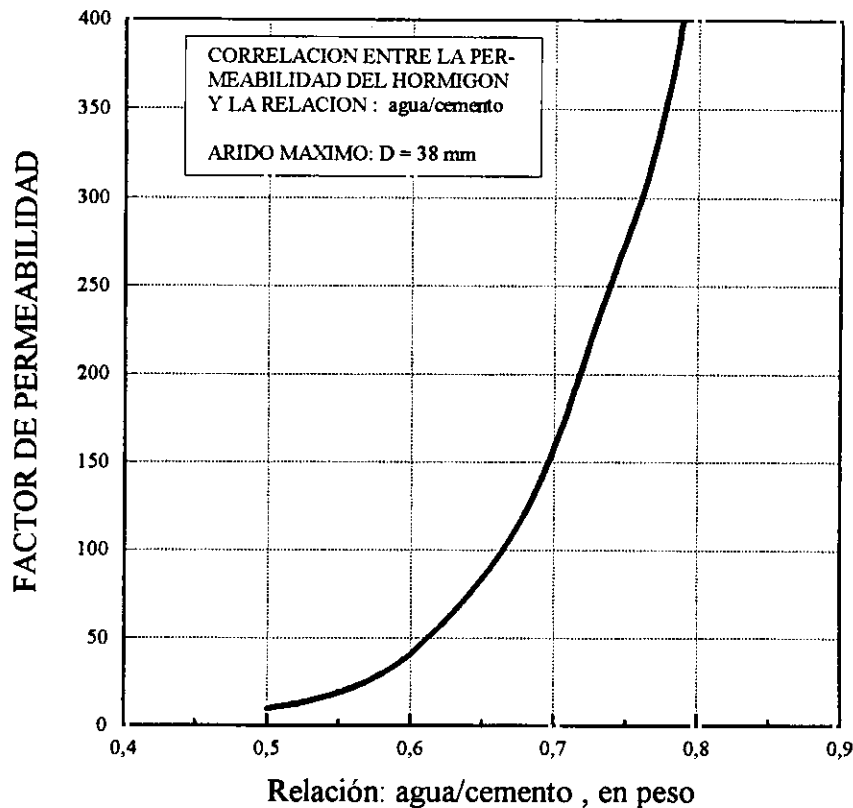
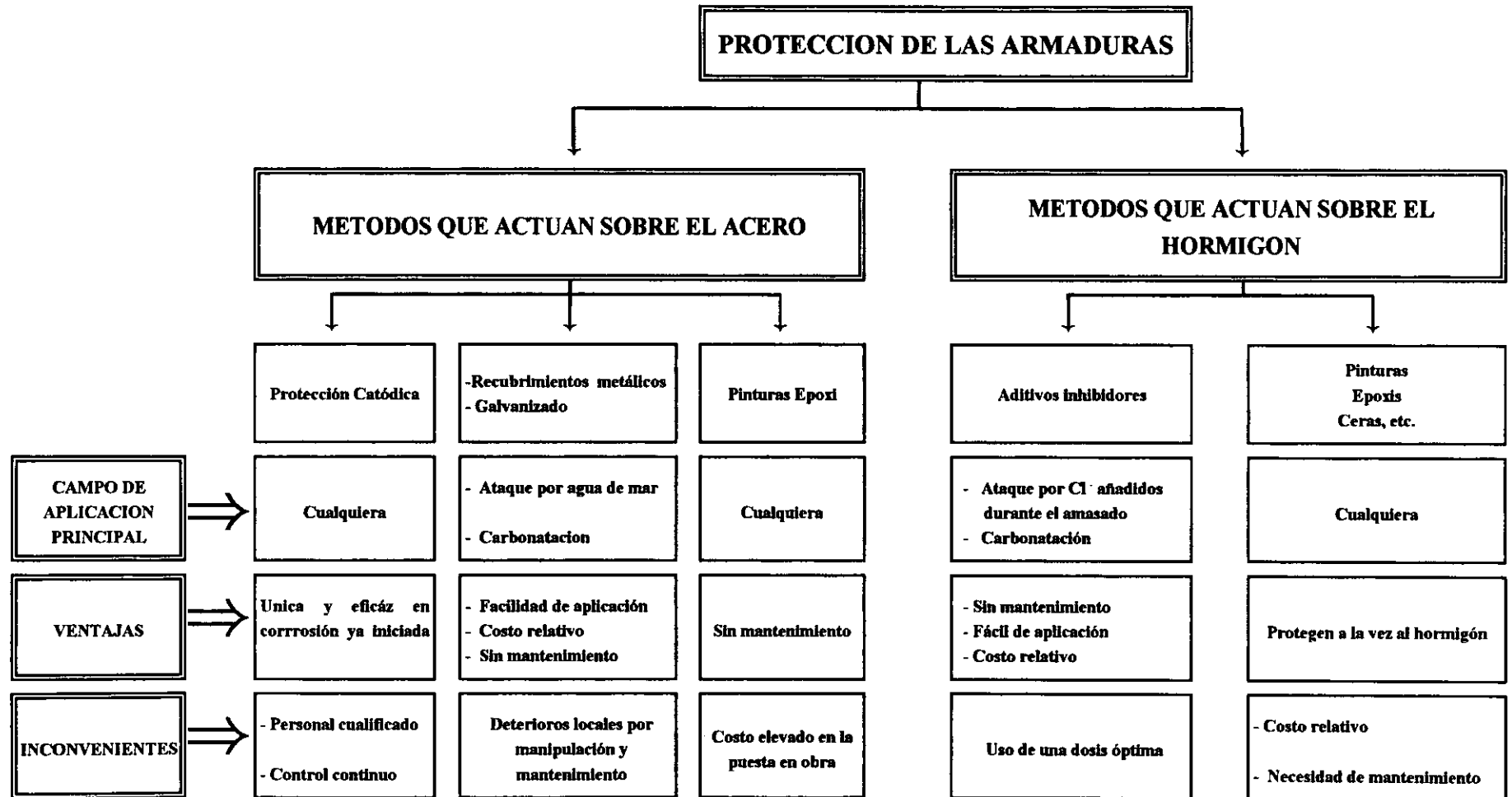


Fig. 7.- Correlación entre la permeabilidad del hormigón y la relación a/c.

Aparte de las características del recubrimiento, la duración del periodo de iniciación dependerá de la agresividad del medio. En medios poco agresivos, si se respetan las exigencias de un código de buena práctica, la durabilidad de las estructuras de HA queda asegurada. Sin embargo, siempre existen ambientes lo suficientemente agresivos para provocar que el periodo de propagación se inicie mucho antes de que se supere la vida en servicio prevista en proyecto.

En estos casos es necesario acudir a métodos de protección complementarios de las armaduras. Los métodos más utilizados hasta el momento se resumen en la **Tabla 5**²³, donde se exponen también su campo de aplicación y sus ventajas y desventajas.

TABLA 5.- Metodos Suplementarios de protección de las armaduras embebidas en hormigón



1.6.1. PROTECCION CATODICA

La protección catódica (PC) de las estructuras de HA es una aplicación relativamente nueva de un método de protección antiguo y aunque los conceptos básicos son simples, su aplicación práctica es más compleja, especialmente cuando se trata de utilizar en el HA, debido a que los pequeños recubrimientos de hormigón plantean serios problemas para lograr una distribución uniforme de la corriente de protección, exigiendo la intervención de personal especializado.

Las soluciones desarrolladas para conseguir un buen reparto de corriente son muy variadas ²⁴, generalmente a base de recubrimientos conductores sobre la superficie del hormigón, ya se trate de mallas y redes de ánodos dispersores de corriente ^{25, 26}, pinturas o másticos conductores ²⁷; espesores adicionales de gunita o morteros con partículas de carbón o metálicas para hacerlos conductores ²⁴, o incluso la aplicación de cincados por proyección ²⁸.

Existe cierta confusión en los criterios de PC en el HA, aunque parece que tanto el desplazamiento de 300 mV del potencial de la estructura en dirección catódica, como la pérdida de 100 o más mV de polarización catódica, en el término de una hora, al interrumpir la corriente ^{29,30}, o la imposición de potenciales de -770 mV, o más negativos, en toda la superficie de la estructura ³¹, garantizan que el fenómeno de corrosión no continúa progresando.

Pero, aún a falta de un criterio ampliamente aceptado sobre la PC del acero en el hormigón, las estructuras de HA se protegen catódicamente con éxito, siendo la única técnica de protección capaz de

detener la corrosión una vez desencadenada, por ejemplo en hormigones carbonatados o fuertemente contaminados con cloruros. A esta conclusión llega la FHWA (Federal Highway Administration, USA) al estudiar diferentes procedimientos de protección como alternativas de la PC, cuando afirma que ³² : << *la única técnica de rehabilitación que se ha mostrado capaz de detener la corrosión de los tableros de puente, cualquiera que sea el contenido de cloruros en el hormigón, es la PC* >>.

1.6.2. GALVANIZACION DE LAS ARMADURAS

Desde la primera aplicación práctica del galvanizado por inmersión para proteger las armaduras, ya en 1931 ³³, se ha recurrido frecuentemente a él bajo el supuesto de que la superior resistencia del cinc a los cloruros, en comparación con el acero, y el menor volumen de sus productos de corrosión, podían retrasar considerablemente el deterioro de las estructuras de HA en ambientes especialmente agresivos, encontrando tanto convencidos partidarios ^{34, 35}, como detractores ^{36, 37}. Las principales cuestiones ³⁸, que conducen a este estado de confusión, son :

a.- Si la protección complementaria proporcionada por el recubrimiento de cinc es suficiente en hormigones fuertemente contaminados con cloruros.

b.- Si el cinc es estable en un medio de alcalinidad tan elevada como el hormigón.

c.- El posible riesgo de fragilización de las armaduras por el hidrógeno desprendido durante las primeras horas de contacto entre el galvanizado y el hormigón.

d.- Si la adherencia entre el hormigón y los refuerzos resulta perjudicada por el galvanizado y si permanece por encima de las exigencias establecidas en las normas.

El galvanizado resulta mucho menos susceptible a la carbonatación del hormigón que el acero y podría resultar interesante su aplicación, incluso desde el punto de vista estético, en hormigones de baja calidad, rápidamente carbonatables, ya que retardaría mucho la aparición de manchas de óxidos de hierro y el comienzo del periodo de propagación ³⁹.

En cambio, en ambientes con muchos cloruros todo parece indicar que la protección complementaria del galvanizado sólo representa un pequeño retardo en la aparición de la sintomatología visible de la corrosión ^{40, 41}. Tanto en el acero desnudo como en el galvanizado se disparan las i_{corr} al crecer el contenido en cloruros y, si bien el umbral de cloruros soportado por el galvanizado es más alto, se llega, en hormigones húmedos, a $i_{\text{corr}} \geq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al sobrepasarlo, lo que representa, para espesores normales en los galvanizados por inmersión, un aplazamiento de la corrosión del acero de tan sólo 4 o 5 años ⁴².

1.6.3. RECUBRIMIENTOS DE RESINAS EPOXI

Los recubrimientos de las armaduras con pinturas epoxi se han extendido considerablemente en USA ^{43, 44} , aprovechando su excelente adherencia al hormigón y al acero y su escasa permeabilidad a los cloruros. Como contrapartidas pueden señalarse su precio, relativamente elevado, su propia durabilidad en el hormigón y la falta de experiencia en cuanto a resultados de muy larga duración ¹² .

Los ensayos acelerados de corrosión, en pares galvánicos formados por armaduras desnudas y protegidas con pinturas epoxi, demuestran que cualquier corrosión desarrollada en los defectos es varias órdenes de magnitud menor que la que afecta a las armaduras desnudas expuestas a las mismas condiciones ⁴⁵ . Sin embargo, también ha sido observada una corrosión extensiva de las armaduras con pinturas epoxi en subestructuras de puentes en el ambiente marino subtropical de Florida ⁴⁶ . La corrosión se había propagado en menos de 10 años, acompañada por pérdida de adherencia de la pintura en las áreas adyacentes a los defectos, formación de grandes picaduras en el sustrato de acero y por deslaminaciones del recubrimiento de hormigón ⁴⁶ .

Sería necesaria mayor experiencia antes de pronunciarse definitivamente sobre la eficacia protectora de los recubrimientos epoxi en condiciones de servicio especialmente adversas.

1.6.4. INHIBIDORES DE CORROSION

La adición de inhibidores de corrosión en el momento del amasado aparece como una solución cómoda y sugestiva de prevención de la corrosión en las estructuras de HA expuestas a medios muy agresivos. Los inhibidores deben ser activos en un medio tan alcalino como el hormigón y no alterar sustancialmente sus propiedades fisico-mecánicas ¹² . Pero como el estudio de sus posibilidades es el objetivo de la memoria presente, se analizará con mayor detalle la experiencia previa en un próximo apartado.

1.6.5 RECUBRIMIENTOS SOBRE EL HORMIGON

Existe una gran variedad de recubrimientos para hormigón que pueden evitar la carbonatación, o el ingreso de cloruros, agua y oxígeno, en mayor o menor medida, en la red de poros del hormigón, como: ceras, resinas, pinturas y membranas. Ninguna de estas soluciones parece ser capaz de detener la corrosión cuando se aplican una vez comenzado el fenómeno, aunque tampoco aceleran el ataque y evitan la penetración de nuevas cantidades de agentes corrosivos ⁴⁷ .

La aplicación de pinturas se muestra eficaz para retardar o evitar prácticamente la carbonatación, consiguiéndose también un aumento de la durabilidad de las estructuras de HA con revestimientos hidrófugos o impermeables al agua ⁴⁸ . La eficacia de estas medidas, en principio, debe depender fuertemente del momento en que se aplique la protección. Si los recubrimientos se aplican cuando el frente de carbonatación ya ha alcanzado el nivel de las armaduras, o cuando ya

han penetrado cloruros en cantidad suficiente para desencadenar la corrosión del acero en estado activo, un recubrimiento impermeable podría resultar satisfactorio sólo en el caso de que se aplique sobre hormigones secos con una resistividad muy elevada que, en tales circunstancias, es el factor controlante de la cinética de corrosión ^{49, 50, 51, 52}. Si el recubrimiento se aplicara sobre hormigones carbonatados y/o con cloruros y húmedos puede resultar incluso perjudicial, porque evitaría que los periodos de secado redujeran la velocidad de corrosión.

1.6.6. OTROS METODOS DE PROTECCION

No se pretenden agotar en esta revisión todos los procedimientos de prevenir la corrosión en las estructuras de HA o de combatir sus efectos una vez iniciada la corrosión, porque el interés y los costos del problema son de tal magnitud que se afrontan múltiples enfoques en busca de soluciones eficaces. Sólo se ha intentado un somero análisis de los métodos más utilizados. No obstante, hay que hacer constar que otros muchos pueden conducir a resultados prometedores como, por ejemplo, el empleo de cementos con adiciones de cenizas volantes para controlar el ingreso de cloruros en el hormigón por reducción de su penetrabilidad ⁵³, o para disminuir la proporción de cloruros libres por reacción a igualdad de contenido total de cloruros ⁵⁴, o bien la extracción de cloruros mediante elevadas densidades de corriente utilizando ánodos externos ⁵⁵, o la inyección de inhibidores catiónicos estableciendo un campo de potenciales entre las armaduras y ánodos externos ⁵⁶, procedimientos que, por el momento, no se han difundido en la práctica.

1.7. CONTROL DE LA CORROSION DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGON ARMADO MEDIANTE INHIBIDORES

Se han llevado a cabo numerosos estudios para evaluar el comportamiento de inhibidores de corrosión en el HA, para condiciones de exposición muy variadas ⁵⁷⁻⁶⁶.

El empleo de inhibidores sólo resulta justificable en medios de agresividades elevadas, en los que sea de temer el desencadenamiento de la corrosión de las armaduras en estado activo para tiempos sustancialmente inferiores a la vida en servicio requerida a las estructuras. En estos casos, la adición de inhibidores al agua de amasado representa uno de los procedimientos más cómodos y económicos de prevenir los deterioros generados por la corrosión de las armaduras.

Se ha sugerido el empleo de numerosos inhibidores, aunque sólo un pequeño grupo de ellos ha sido estudiado con cierta profundidad ⁶². La necesidad de alcanzar la protección sin detrimento de las propiedades mecánicas del hormigón restringe las posibilidades. Así, por ejemplo, las adiciones de cromato potásico, benzoato sódico y nitrito sódico dan lugar según Craig y Wood ⁶⁷ a un significativo descenso de la resistencia a la compresión, si bien se argumenta, con respecto al nitrito sódico, que es capaz de contrarrestar la acción de los cloruros para concentraciones que no causan pérdidas noticiables de la resistencia mecánica ⁶³.

Berke y colaboradores ⁴¹ muestran que, en cambio, el nitrito cálcico mejora apreciablemente la resistencia a la compresión a los 28 días. Esta llamativa diferencia con respecto al nitrito sódico se atribuyen al distinto efecto de los cationes ^{60, 67}. Mientras al sodio se le atribuye una

influencia desfavorable sobre las propiedades mecánicas, con el riesgo adicional de promover reacciones álcali-ácido ⁶⁸, el calcio acelera el fraguado, alcanzando resistencias elevadas en edades más tempranas.

En cualquier caso, hay que considerar siempre los efectos colaterales de los inhibidores potenciales. Es el caso por ejemplo del cloruro estannoso y los fosfatos. El primero es un acelerador del fraguado y aunque en ocasiones se le ha atribuido efecto inhibidor, lo que aumentaría considerablemente su interés, parece que su incidencia en la velocidad de corrosión es despreciable ⁶⁹, resultando ventajoso desde el punto de vista de la corrosión, eso sí, con respecto a otros aceleradores que, como el cloruro cálcico, la promueven. También se ha prestado interés a los fosfatos, que sí reducen la corrosión ⁷⁰, pero que, contrariamente al cloruro estannoso, retardan el fraguado, lo que, unido a que su eficacia inhibidora es muy inferior a la de los nitritos, hace que no se puedan considerar como una solución adecuada para el sistema acero/hormigón. En realidad, parece admitirse que sólo los nitritos se comportan como inhibidores eficaces de la corrosión en el Hormigón Armado.

La elevada eficacia de los nitritos es la habitual en los inhibidores anódicos pasivantes, pero puede surgir el temor de que, como sucede frecuentemente con este tipo de inhibidores y se fundamenta teóricamente ^{71, 72}, una dosificación insuficiente resulte perjudicial al promover la corrosión por picaduras. En el caso concreto del sistema que nos ocupa, la bibliografía aporta abundancia de testimonios experimentales para desechar estas reservas ^{63-67, 73-76}. Las dosis insuficientes de nitrito no parecen suponer riesgo potencial alguno, pues en todos los casos el empleo de nitrito se muestra beneficioso en alguna

medida ^{63, 65}, siendo las picaduras poco profundas en presencia de nitritos, menos que en su ausencia, protegiendo incluso, en cierta medida, las fisuras, en las que se reduce siempre el nivel de nitrito ⁶⁷. La explicación puede residir en que no es el inhibidor la causa de la pasivación, sino que actúa sólo preservando o dificultando la rotura local de las capas pasivantes.

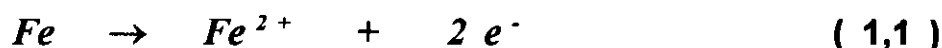
Aún en el caso de que un defecto en la dosificación de nitrito no se traduzca en un mayor ataque de las armaduras, interesa conocer el contenido mínimo necesario para garantizar la permanencia del estado pasivo, contenido que, lógicamente, aumentará al hacerlo la proporción de cloruros, cuyo efecto se trata de contrarrestar, en el hormigón.

De igual manera que los cloruros deben sobrepasar un umbral para desencadenar la corrosión en estado activo, determinado por diversos investigadores en torno a la relación $[Cl^-]/[OH^-] = 0,6$ ^{68,77,78}, se admite que la máxima eficacia inhibidora de los nitritos se alcanza para relaciones $[Cl^-]/[NO_2^-] < 1 - 1,5$ ⁷⁹. Los resultados de Berke⁶⁷, combinando adiciones de NaCl y Ca(NO₂)₂ parecen destacar aún más la eficacia del inhibidor, ya que encuentra un comportamiento satisfactorio de todas las probetas en las que la relación $[Cl^-]/[NO_2^-]$ era inferior a 2, mientras que fallaban más del 50% de las probetas cuando la relación $[Cl^-]/[NO_2^-]$ estaba comprendida entre 2,5 y 3. Más estrictas son las recomendaciones de Andrade y colaboradores ⁶³⁻⁶⁶, quienes proponen como regla práctica general el empleo de una cantidad mínima de un 3% de NO₂⁻ en morteros con adiciones de un 2% de CaCl₂, lo que equivale a relaciones $[Cl^-]/[NO_2^-] = 0,66$. En todo caso se insiste en que la mencionada relación se mantenga siempre inferior a 1, si bien se resalta, también,

que dosis insuficientes de NO_2^- son capaces de ofrecer una protección parcial, observándose mejoras con respecto a los morteros con cloruros y sin inhibidor, punto este en el que parecen coincidir todos los investigadores. Quizás las diferencias con respecto al umbral $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ se deban a la sustancia que aporta los iones Cl^- , en unos casos NaCl y CaCl_2 en otros.

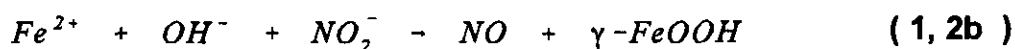
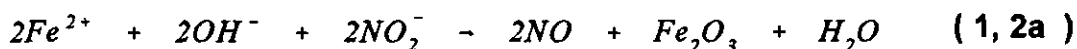
Uno de los puntos de mayor controversia en el uso de NO_2^- en hormigón es la duración en el tiempo de su acción protectora, ya que algunos autores mencionan que se oxida a NO_3^- dentro del hormigón y otros, contrariamente, que se transforman en otra especie más reducida, al actuar sobre el acero como un oxidante ⁸⁰. La primera posibilidad parece descartarse, pues los métodos cromatográficos de análisis del fluido de los poros, capaces de distinguir entre NO_2^- y NO_3^- , prueban que el nitrito no se oxida a nitrato durante el curado ⁷⁰.

Según Rosemberg y Gaidis ⁸⁰, la primera reacción que ocurre cuando el acero se encuentra en un medio tan alcalino como el hormigón es:



a continuación el Fe^{2+} se convierte en $\text{Fe}(\text{OH})_2$, en $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o en γ - FeOOH en la interfase acero/hormigón, fases todas ellas estables en ausencia de cloruros. En presencia de cloruros, o de otros iones despasivantes, la fase más estable es el γ - FeOOH .

En las zonas donde falte el óxido pasivante los iones cloruros pueden formar complejos con los Fe^{2+} , constituyendo productos de corrosión expansivos.



Si se produce la reacción (1,1), de acuerdo con las reacciones (1,2a) y (1,2b) los iones ferrosos se convierten, por efecto del nitrito, en una capa pasivante estable. El mecanismo propuesto consiste pues en un bloqueo de los centros activos por el inhibidor, con la producción de un compuesto férrico protector. El hierro en estado férrico no forma complejos con los cloruros y se reduce la corrosión.

Puede observarse que, si las cosas suceden de acuerdo con el anterior mecanismo, el nitrito no forma parte de las capas pasivantes, pero reacciona en una etapa previa, consumiéndose, con los productos de la disolución del ánodo, lo que parece entrar en contradicción con la permanencia del efecto protector durante periodos prolongados de tiempo ^{63-67, 81-88}. El efecto beneficioso del inhibidor es doble: aumenta el umbral de cloruros necesario para provocar la corrosión por picaduras y disminuye la velocidad de corrosión durante el periodo de propagación, con respecto a hormigones con cantidades similares de Cl^{-} y sin NO_2^{-} . El umbral de cloruros crece al hacerlo la concentración del inhibidor ⁸⁹ lo que se traduce en un sustancial aumento del periodo de iniciación en hormigones de buena calidad.

Otra ventaja adicional es el buen sinergismo comprobados entre los nitritos y las adiciones activas de microsilíce o cenizas volantes ^{82-84, 87, 88} de comprobado efecto sobre la permeabilidad del hormigón.

Otra ventaja adicional es el buen sinergismo comprobados entre los nitritos y las adiciones activas de microsilíce o cenizas volantes^{82-84, 87, 88} de comprobado efecto sobre la permeabilidad del hormigón.

El-Jazairi y Berke⁶⁷ citan que los estudios en campo se han mostrado igualmente positivos, sin efectos adversos del nitrito sobre la corrosión en 10 años de utilización en USA, permaneciendo altos los niveles de nitrito sobre la superficie de las armaduras después de, aproximadamente, 8 años de servicio.

Otros autores, al comparar los comportamientos de viguetas con un 2% CaCl_2 , con NaNO_2 unas y otras sin inhibidor, encuentran mucha corrosión en estas últimas y ninguna en las primeras, al término de 5 años de permanencia en un ambiente interior^{64, 66}. Trasladadas parte de las viguetas con inhibidor a la intemperie, seguían sin mostrar signos de corrosión, al cabo de 12 años, las que se mantuvieron en un ambiente interior y sólo una ligera corrosión superficial las expuestas a la intemperie.

A pesar de todos los testimonios favorables mencionados, la permanencia del efecto protector de los nitritos sigue siendo, a nuestro parecer, objeto de controversia, entre otras, por las razones siguientes:

* Opiniones como las siguientes: << *La función del inhibidor no es la de convertir en buen hormigón uno de mala calidad, sino mejorar la calidad y comportamiento de un buen hormigón* >>⁶⁷. << *Especialmente durante la exposición a condiciones agresivas, tales como ambientes marinos, es improbable que se consigan beneficios en hormigones de baja calidad* >>⁷⁰, restringen la aplicabilidad de

los inhibidores y la duración de su efecto a hormigones de buena calidad (de baja permeabilidad).

* Se preconiza el empleo de los nitritos <<*principalmente en hormigones expuestos al agua de mar o a diferentes grados de exposición a ambientes agresivos*>> ⁶⁷. Sin embargo, la inmensa mayoría de las referencias de ensayos de larga duración se refieren a estructuras aéreas. Sería necesaria mayor experiencia del comportamiento de los inhibidores en estructuras expuestas al agua de mar, condiciones en las que las reservas sobre una posible migración y lixiviación de los inhibidores cobra máxima vigencia ⁹⁰.

* La afirmación de Berke en el sentido de que <<*El inhibidor se distribuye por todo el hormigón protegiendo el acero y la baja permeabilidad del hormigón evita la pérdida del inhibidor*>> ⁶², parece más expresión de un deseo que de una realidad, al no aportar pruebas experimentales.

Interesantes avances sobre las anteriores cuestiones pueden esperarse del estudio de la química de la fase acuosa del hormigón, extendiendo a muchas otras condiciones el trabajo de Jin, Sagoe y Glasser ⁷⁰, realizado en pastas de cemento con adiciones de NaCl, NaNO₂, Na₂CrO₄ y Na₂HPO₄, mantenidas a 50°C y 100% HR. El Trabajo analiza el reparto de los inhibidores entre las fases sólida y acuosa del hormigón, extrayendo esta con una variación de la prensa de Longuet ⁹¹.

Estos autores comprueban que el exceso de cromato o de fosfato sobre las solubilidades máximas de estas sustancias precipita,

posiblemente como $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y CaHPO_4 , avanzando la hipótesis de que pueda resultar beneficiosa la constitución de una reserva de inhibidor, a fin de reemplazar el inhibidor disuelto extraído en aquellas situaciones en que tenga lugar una lixiviación por aguas salinas.

En contra de esta hipótesis podrían argumentarse, bien entendido que las argumentaciones pueden considerarse como otras tantas hipótesis, en tanto no se produzca la deseable confirmación o rechazo experimental, las siguientes razones:

* Que cromatos y fosfatos muestran una eficacia muy inferior a los nitritos, posiblemente porque la solubilidad límite impida alcanzar las concentraciones necesarias de inhibidor en la interfase acero/hormigón. En este caso la reserva seguiría proporcionando una eficacia limitada.

* Que, si hay riesgo de lixiviación, la reserva de inhibidor se irá consumiendo progresivamente y sólo supondría, probablemente, un corto aplazamiento al comienzo del periodo de propagación de la corrosión.

A modo de resumen subjetivo de la revisión precedente podría concluirse que la utilización de inhibidores para prevenir la corrosión de las estructuras de hormigón armado se presenta como un método razonable, competitivo con los restantes métodos de protección actuales y sobre el que persisten aún muchos aspectos que necesitan dedicación investigadora. Nuestra intención es intentar esclarecer parte de estos aspectos.

2. OBJETIVOS

Como ha quedado patente en el apartado anterior, de entre el pequeño número de inhibidores para el hormigón armado estudiado con cierta profundidad, sólo los nitritos han mostrado eficacia suficiente para ser aplicados en la práctica.

Sin embargo, permanecen aún sin resolverse satisfactoriamente, en el sistema *acero / hormigón armado / cloruros / inhibidor*, importantísimas cuestiones, pretendiendo en la investigación proponer respuestas adecuadas a tales cuestiones. Este objetivo general se subdividirá, a efectos de planificación del trabajo, en los objetivos parciales siguientes, distribuidos entre principales y secundarios:

2.1. OBJETIVOS PRINCIPALES

1.- Demostrar la posibilidad de contrarrestar con la adición de nitritos el efecto negativo que sobre la corrosión de las armaduras representan los iones Cl^- introducidos durante el amasado del hormigón con agua de mar y con el empleo como árido de la arena de la playa.

2.- Simulando la fase acuosa contenida en la red de los poros del hormigón contaminado con cloruros mediante agua de mar saturada de Ca(OH)_2 , se pretende establecer:

- a) El umbral necesario de NO_2^- para contrarrestar el efecto de los cloruros del agua de mar,
- b) El grado de protección para cada dosificación del inhibidor, y
- c) La variación del potencial de ruptura, E_r , en función de la relación $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$.

3.- Estudio de la temporalidad o permanencia del efecto protector en función de las condiciones de exposición: a la atmósfera y parcial o totalmente sumergidas en agua potable (de Madrid) y en agua de mar artificial. Se pretende ver, combinando técnicas electroquímicas y analíticas, si en condiciones de inmersión se produce una lixiviación de inhibidor suficiente para que tenga lugar la transición del estado pasivo al activo, a pesar de la reducida permeabilidad de los morteros de cemento.

4.- Búsqueda de inhibidores, o combinaciones de inhibidores, como posibles alternativas a los nitritos, a ser posible de eficacia comparable a éstos y sin el riesgo, teórico o real, según los casos, de promover ataque localizado por picaduras para dosificaciones insuficientes, que ensombrece el uso de los inhibidores anódicos.

2.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS

Aunque quizás no al mismo nivel de las cuestiones anteriores, también se consideran importantes las siguientes cuestiones, algunas porque se relacionan con situaciones que se están empezando a plantear en la práctica, otras porque se refieren a aspectos fundamentales ignorados o insuficientemente estudiados hasta el momento y otras, finalmente, porque tratan de inquietudes que se plantean al investigador sobre la fiabilidad de los resultados obtenidos en el laboratorio a la hora del cambio de escala al pasar a estructuras reales.

5.- Explorar la viabilidad de una protección eficaz de armaduras ya corroídas mediante el empleo de nitritos. El efecto del grado de corrosión superficial en el tiempo necesario para lograr la pasivación de las armaduras es un aspecto poco estudiado, que puede tener, además, repercusiones prácticas, pues a veces se intenta promover la imbibición con soluciones inhibidoras como medio de detener la corrosión en estructuras con síntomas de deterioro.

6.- Se analizará el comportamiento del acero fuertemente polarizado en el hormigón, en presencia y ausencia de adiciones de Cl^- y de $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$, aspecto desatendido en la bibliografía y que ayudaría a comprender aspectos importantes del mecanismo del proceso de corrosión, por ejemplo la realidad o falta de fundamento del papel tan importante que se atribuye, con frecuencia, a los macropares galvánicos en el sistema acero/hormigón.

7.- Se contrastará, asimismo, la eficacia protectora de los inhibidores con algunos otros métodos de protección utilizados en la práctica en las estructuras de hormigón armado, realizando ensayos ocasionales con recubrimientos impermeabilizantes del mortero y con acero galvanizado. En todos los casos el patrón de comparación será el comportamiento del sistema acero/hormigón en ausencia de factores desencadenantes capaces de provocar la transición del estado pasivo, natural en las armaduras, al estado activo.

8.- En una losa de tamaño considerable, de 100 cm × 60 cm × 10 cm, hormigonada en partes, se delimitarán áreas sin aditivos, con aditivos despasivantes y con una combinación de aditivos despasivantes e inhibidores, a fin de comprobar si existe algún cambio significativo en las cinéticas de corrosión asociado al cambio de escala.

3. TECNICAS EXPERIMENTALES

3.1. METODOS ELECTROQUIMICOS: CONCEPTOS GENERALES

Simultáneamente a la observación visual, al contraste gravimétrico cuando se producen pérdidas significativas de peso y a los balances de materia, basados en métodos analíticos ⁹³, la investigación se ha llevado a cabo utilizando las técnicas electroquímicas de estudio de la corrosión. Estas técnicas son las que más han contribuido al avance de esta ciencia en los últimos decenios, desde que Stern y colaboradores, al final de los años 50, ofrecieran a la comunidad científica formas prácticas de estimar cuantitativamente la cinética de corrosión ⁹⁴⁻⁹⁶.

Las técnicas electroquímicas son incomparablemente más sensibles que las gravimétricas. Podría decirse que las técnicas electroquímicas representan frente a las gravimétricas las mismas mejoras que la microscopía óptica y electrónica ha representado frente a la observación visual. Baste recordar que para que se disuelva (o se corroa) un equivalente electroquímico de un metal o aleación, 28 g en el caso del hierro, se necesitan 96.500 culombios (A·s). Para disolver o corroer tan

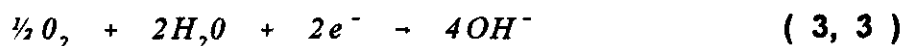
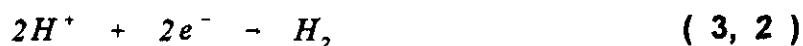
sólo 1 mg de Fe, la cantidad mínima medible gravimétricamente con cierta seguridad, se necesitaría el paso de 10^{-3} A durante 58min. Como las técnicas actuales permiten determinar intensidades del orden del nA, 10^{-9} A, se puede concluir que las técnicas electroquímicas son, aproximadamente, un millón de veces más sensibles que las gravimétricas. En la **Tabla 6**⁹⁷ se comparan las técnicas electroquímicas de estudio de la corrosión con los métodos directos de evaluación de la corrosión, resumiendo las ventajas e inconvenientes esenciales de cada uno de ellos.

Si bien cada método electroquímico, considerado individualmente, tiene ventajas y limitaciones específicas, las fundamentales son comunes a todos. Todos ellos se basan en la correlación existente entre la transferencia de cargas eléctricas, el flujo de masa y la densidad de corriente, de acuerdo con los siguientes conceptos fundamentales:

1º.- Si se examinan los procesos de corrosión que tienen lugar en la práctica, en especial los que transcurren a temperatura ambiente o moderada, se llega a la conclusión de que se trata de fenómenos de naturaleza electroquímica.

2º.- Toda reacción de corrosión que transcurre según un mecanismo electroquímico consta, al menos, de dos reacciones parciales, una anódica de oxidación y otra catódica de reducción, que pueden formularse como sigue:





pues las reacciones (3,2) y (3,3) son los procesos parciales catódicos más importantes en la naturaleza. Normalmente los equilibrios anteriores, en los fenómenos de corrosión, están totalmente desplazados hacia la derecha.

3°.- La electroneutralidad de la materia impone a todos los sistemas que, en ausencia de perturbaciones externas, se corroen a su potencial libre de corrosión, E_{corr} , la exigencia de una estricta equivalencia entre las intensidades de los procesos anódicos y catódicos parciales, cumpliéndose que:

$$I_t = I_a + I_c \quad (3, 4)$$

$$I_a = I_c = I_{corr} \quad (3, 5)$$

donde I_t es la intensidad total o externa, I_a la de la semirreacción anódica e I_c la de la catódica.

4°.- La corrosión sucede, pues, gracias a la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica y a los procesos parciales anódico y catódico les corresponde una intensidad proporcional a la velocidad del fenómeno. Esta afortunada situación hace que sea posible estimar la velocidad de corrosión midiendo magnitudes eléctricas.

Tabla 6.- Técnicas experimentales del estudio de la corrosión, ventajas e inconvenientes

METODOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<p>Medida directa de la corrosión</p> <ul style="list-style-type: none"> * Gravimétricos: Medida de la pérdida o ganancia en peso. * Analíticos: Medida de la concentración de componentes metálicos en solución. * Volumétricos: Medida de H₂ desprendido, o del O₂ consumido en los proceso catódicos, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> * Medida directa de la corrosión * No requieren especialización alguna para la interpretación inmediata de los resultados. 	<ul style="list-style-type: none"> * Tiempos de exposición muy largos con resistencias a la corrosión muy elevadas. * Determinación de valores integrales para el periodo de tiempo considerado. * Seguridad y reproducibilidad relativamente bajas
<p>Ensayos acelerados de corrosión</p> <ul style="list-style-type: none"> * De niebla salina, de niebla salina acética, de atmósfera industrial, ensayo corrodokote, ensayo Huey, ensayo Strauss, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> * Se multiplica la agresividad de los medios naturales por factores muy elevados y se obtienen resultados cuantitativos en plazos de tiempo razonables. * Son muy útiles a efectos comparativos, para seleccionar materiales, o para comprobar si un material cumple con normas técnicas 	<ul style="list-style-type: none"> * Distorsionan o cambian completamente el mecanismo de corrosión. * Para cada condición específica el coeficiente de correlación con la exposición natural es distinto, pudiendo variar entre límites amplísimos. * Son imposibles las estimaciones de durabilidad, salvo que se tengan establecidos coeficientes de correlación previamente.
<p>Electroquímicos</p> <p>a) Estacionarios</p> <ul style="list-style-type: none"> * Método de intersección * Método de resistencia de polarización. * Curvas de polarización, potenciales críticos, potenciometrias, etc. * No estacionarios <p>b) No estacionarios</p> <ul style="list-style-type: none"> * Técnicas de impedancia * Métodos de impulsos * Ruido electroquímico * Métodos potenciodinámicos 	<ul style="list-style-type: none"> * Enorme sensibilidad y seguridad en las medidas de potenciales y densidades de corriente. * Son muy rápidos y pueden dar información diferencial sobre las velocidades instantáneas de corrosión. * Muchas veces se puede seguir la evolución del fenómeno con el tiempo con una sola probeta y obtener información integral correspondiente. 	<ul style="list-style-type: none"> * Perturbación del sistema estudiado por la polarización aplicada. * Estimación indirecta de la corrosión, necesitando un contraste y un conocimiento más o menos exacto del proceso estudiado para interpretar los resultados. * Todos ellos son métodos aproximados, fiables si se aplican correctamente, pero no son exactos.

En la investigación presente, se han utilizado casi todas las técnicas electroquímicas disponibles, tanto de corriente continua, CC, como alterna, CA. Se renuncia a una descripción detallada de las mismas, por exceder a los objetivos de esta investigación en primer lugar y, en segundo lugar, por resultar ya conocidas a la mayoría de los expertos en corrosión, incluso a los no especialistas, enumerando simplemente en la **Tabla 7** las técnicas utilizadas y la finalidad perseguida al recurrir a ellas, y en los subapartados siguientes, a modo de recordatorio, sus características fundamentales. Se sugieren, no obstante, al lector interesado, algunas de las revisiones sobre las técnicas cuantitativas de CC ⁹⁸⁻¹⁰¹, o cualitativas ^{102,103}, así como sobre la aplicación de la espectroscopía de impedancia electroquímica, EIE, al estudio de los mecanismos y/o cinética de corrosión ¹⁰⁴⁻¹¹⁰. Existen incluso, si no se quiere salir del sistema *acero/hormigón*, trabajos que analizan críticamente las posibilidades de los métodos electroquímicos para esta aplicación específica ¹¹¹⁻¹²³.

TABLA 7.- Técnicas electroquímicas utilizadas en la investigación, parámetro controlado y finalidad perseguida

Técnica Utilizada	Parámetro	Finalidad perseguida
Medida de los potenciales de corrosión	E_{corr}	Para deducir el estado activo o pasivo del acero, en mortero y disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la transición entre ambos y el valor umbral de la relación la conservación del estado pasivo.
Determinación de los potenciales de ruptura	E_r	Para estimar la probabilidad de corrosión en estado activo, a partir de la diferencia $E_r - E_{\text{corr}}$. Los E_r se determinaron: <ul style="list-style-type: none"> * a partir de las curvas de polarización potenciocinéticas, * mediante ensayos galvanostáticos (E vs. t a I constante) * por rayado de las superficies pasivas a potenciales constantes (I vs. t).
Determinación de la intensidad de macropares galvánicos	I_g	Se mide la intensidad entre zonas pasivas y activas, intercalando un microamperímetro de resistencia cero (MRC), para determinar el valor que comienza la transición entre los estados pasivo y activo.
Medida de la resistencia de polarización	R_p	Para determinar la transición entre el estado pasivo y el activo, la relación $\text{NO}_2^- / \text{Cl}^-$ a la que se produce y la velocidad de corrosión en ambos estados.
Curvas de polarización (ocasionalmente)	Relación: $I - E$	Para apreciar mejor las diferencias entre los comportamientos de los estados pasivo y activo y obtener una orientación sobre el valor de las pendientes de Tafel.
Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)	Z' y Z'' (Nyquist) $\log(f)$, Z y θ (Bode)	Para individualizar las etapas parciales de los procesos de corrosión y conocer mejor así los mecanismos, para deducir los circuitos equivalentes correspondientes a los estados pasivo y activo y como contraste, cuando son posibles las estimaciones cinéticas, con las velocidades de corrosión obtenidas a partir de las técnicas de CC.

3.1.1. MEDIDA DEL POTENCIAL DE CORROSION

Las reacciones anódicas y catódicas se influyen mutuamente y tienen lugar a un potencial mixto denominado potencial en circuito abierto o potencial de corrosión, E_{corr} y a una intensidad que impone la cinética del proceso, I_{corr} (Fig. 8). E_{corr} es el potencial que adquiere un material metálico en un medio dado cuando se corroe naturalmente, sin flujo de corriente externa. La determinación de E_{corr} es la medida electroquímica más rápida y sencilla, necesitándose exclusivamente un electrodo de referencia y un milivoltímetro.

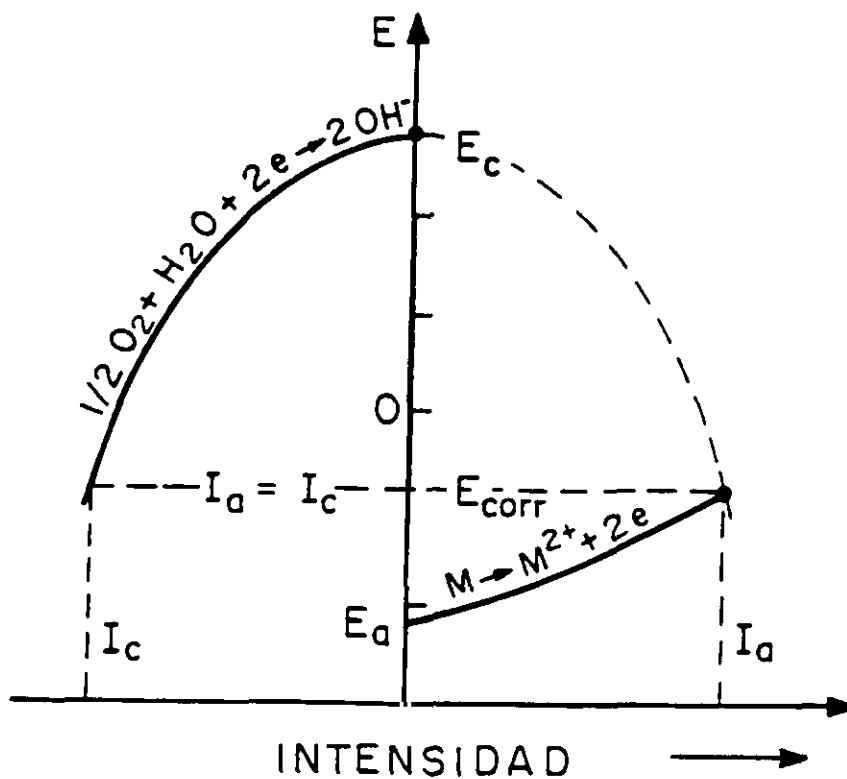


Fig. 8.- El proceso global de corrosión se desarrolla a un potencial mixto, intermedio entre los de equilibrio de los procesos parciales anódico y catódico, E_a y E_c ; el denominado potencial de corrosión, E_{corr} .

El valor del E_{corr} puede informar sobre el estado activo o pasivo, en el caso de materiales pasivables, o del riesgo de corrosión localizada por su situación relativa respecto a los potenciales críticos que caracterizan la iniciación y el cese de la corrosión por picaduras, etc. Sin embargo, sólo ofrece una orientación cualitativa, que no sirve para conocer la I_{corr} y, por este motivo, la interpretación correcta de la información que suministra exige, a veces, gran experiencia.

3.1.2. MEDIDA DE LOS POTENCIALES CRITICOS DE RUPTURA Y DE REPASIVACION

Los problemas de corrosión en el hormigón armado se inician siempre en una transición del estado pasivo al activo, fenómeno que se pone de manifiesto por unos potenciales críticos a los que bien se produce la ruptura de las capas pasivantes en los electrodos pasivos, iniciándose un fenómeno de corrosión localizada por picaduras, bien se restaura la pasividad previamente perdida (la corrosión generalizada por carbonatación es un fenómeno de características diferentes). Pueden, pues, distinguirse dos potenciales críticos característicos de la corrosión por picaduras: el potencial de ruptura, E_r , correspondiente a la nucleación de picaduras, y el de repasivación o protección, E_{pr} , que diferencia la pasividad estable de la inestable, correspondiente a la regeneración de la película pasivante sobre las picaduras preexistentes.

La determinación de los potenciales críticos se efectuó por los procedimientos mencionados en la **Tabla 7** y esquematizados en la **Fig. 9**, según las condiciones operatorias siguientes:

- * Mediante el trazado de curvas de polarización potenciocinéticas a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Se determinan así tanto E_r , caracterizado por un rápido aumento de la corriente antes de llegar a la transpasivación, como E_{pr} , coincidente con el valor del potencial en la intersección con la rama pasiva (**Fig. 9a**).
- * Mediante el registro de los cambios en corriente con el tiempo, a un potencial constante, cuando se raya la superficie del electrodo para destruir la película pasivante. Por debajo de E_{pr} se regenera la pasividad, mientras que por encima se desarrollan las picaduras (**Fig. 9b**).
- * Registrando los cambios de potencial con el tiempo para una polarización anódica de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (**Fig. 9c**).

3.1.3. DETERMINACION DE LA INTENSIDAD DE LOS MACROPARES

Recientemente ^{9,10} se ha sugerido que las pilas de aireación diferencial, en presencia de cloruros y resquicios (pilas debidas a heterogeneidades superficiales), inician la despasivación local de las armaduras. Anteriormente otros autores ^{61, 124-127} han sugerido que la corrosión en el hormigón armado es esencialmente galvánica, proponiendo que juegan un papel importante en el fenómeno los seis tipos de células de corrosión siguientes: de aireación diferencial, debidas a heterogeneidades superficiales, de concentración salina diferencial, de pH diferencial, entre áreas con y sin óxidos superficiales y entre áreas activas y pasivas.

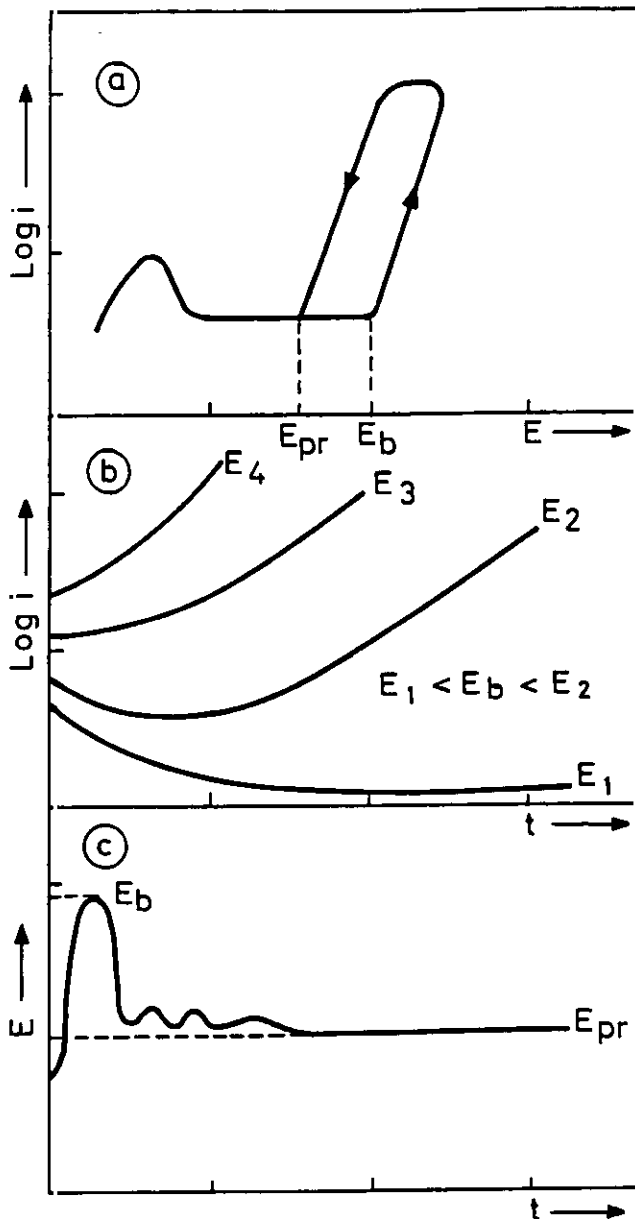


Fig. 9.- Determinación experimental de los potenciales críticos de ruptura: a) Curva de polarización potenciodinámica a una velocidad de barrido de potencial de 1 mv/s. b) Método potencioestático, rayando la superficie del electrodo que se mantiene a un potencial constante. c) Método galvanostático con un escalón de corriente de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En opinión propia, los seis tipos de pares galvánicos anteriores pueden considerarse como distintas etapas del proceso global de corrosión, que pueden desembocar o no en la transición pasividad/actividad, siendo el macropar áreas activas/áreas pasivas el estado final responsable de la corrosión. Si se mantiene el estado pasivo la corrosión es insignificante y también, por tanto, la actividad de las pilas de corrosión.

Movidos por estas ideas se ha considerado interesante el registro de las intensidades galvánicas, I_g , con un microamperímetro de resistencia cero, entre áreas metálicas separadas en una de las cuales se habían generado, mediante heterogeneidades geométricas artificiales, pilas de aireación diferencial en presencia de Cl^- y de $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$. La intención es cuantificar, a través del valor de I_g el umbral de NO_2^- necesario para evitar la rotura local de las películas pasivantes.

3.1.4. METODO DE LA RESISTENCIA DE POLARIZACION O DE POLARIZACION LINEAL

Todos los métodos electroquímicos de estudio de la corrosión se basan en imponer al sistema en estudio una señal eléctrica de potencial o intensidad, generalmente de muy pequeña amplitud, y en determinar la respuesta en la variable conjugada. De la relación entre la señal y la respuesta se deduce la velocidad de corrosión, u otras características del proceso.

En cualquier trabajo de divulgación sobre estos métodos ⁹⁷⁻¹⁰⁰, se puede encontrar descrito el de resistencia de polarización, el más difundido hasta ahora, tanto en el laboratorio como en la práctica industrial. La forma más sencilla de realizar una medida de R_p consiste en aplicar una polarización pequeña, por ejemplo de ± 10 mV tan sólo, para no salirse de la zona de relación lineal entre potencial e intensidad (de ahí también el nombre de método de polarización lineal), ni alterar el electrodo, y medir la corriente transcurridos unos segundos, cuando se ha estabilizado o varía lentamente (Fig. 10). La relación entre ambas variables tiene la dimensión de una

resistencia, por lo que se denomina también método de resistencia de polarización y sirve para estimar la velocidad de corrosión por la fórmula de Stern ⁹³ :

$$i_{corr} = B \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (3, 6)$$

donde, B es una constante para cada sistema, con un estrecho margen de variación, entre 0,013 y 0,52 V.

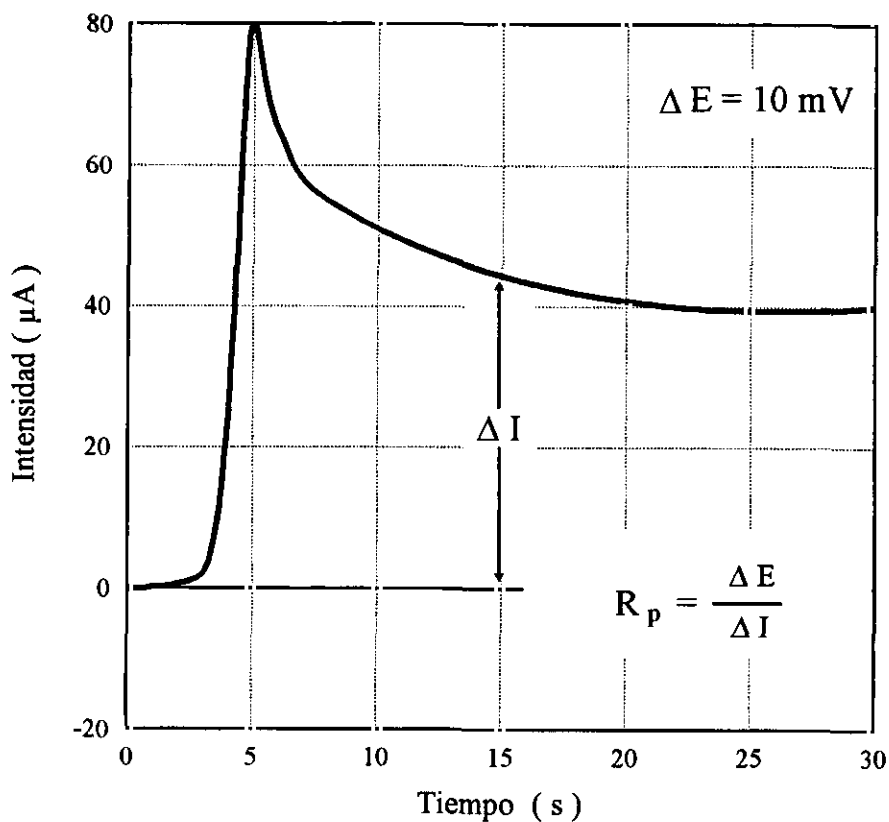


Fig. 10.- Determinación de la R_p en una probeta de mortero con adición de Cl, imponiendo un escalón de potencial de 10 mV y midiendo la respuesta en corriente a los 15 s.

Otra forma cómoda de proceder consiste en aplicar una rampa de potencial a una velocidad de polarización adecuada y determinar R_p a partir de la pendiente de la recta obtenida en una representación V-I (Fig. 11).

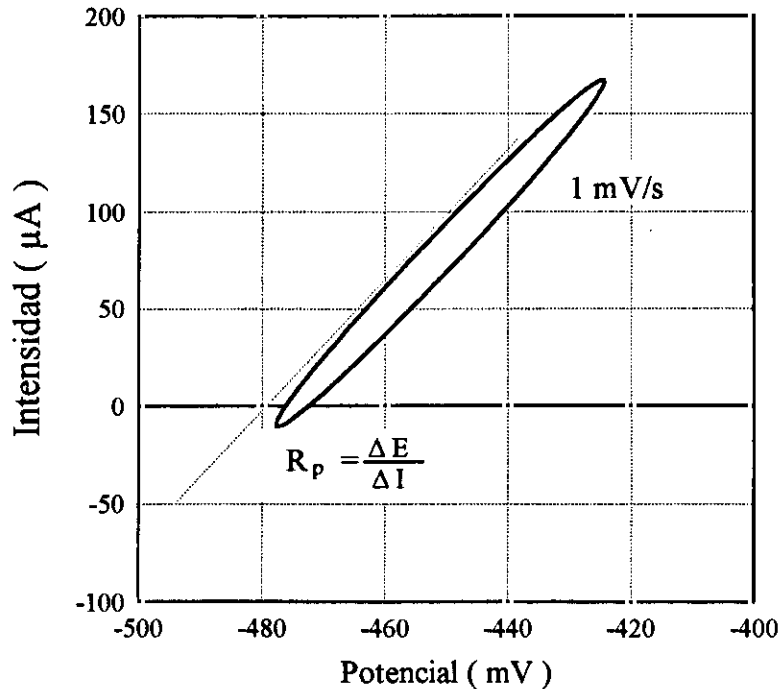


Fig. 11.- Determinación de la R_p en una probeta de mortero con adiciones de Cl^- y NO_2^- , registrando la relación V-I en las proximidades del E_{corr} , imponiendo una velocidad de polarización de 1 mV/s.

3.1.5. Obtención de las curvas de polarización

Cuando la señal o polarización aplicada es de corriente continua y se extiende a un campo más amplio de valores que en las determinaciones de R_p , se obtienen las curvas de polarización del sistema estudiado, que podrían definirse, pues, como la relación entre el potencial impuesto a un electrodo y la intensidad medida (o viceversa).

Puede demostrarse, a partir de consideraciones teóricas y confirmarse experimentalmente, que la velocidad de reacción, medida por

la densidad de corriente es una función logarítmica, descrita por Tafel en 1905 por medio de la ecuación:

$$\eta_a = a + b \log i \quad (3, 7)$$

donde η_a es la polarización aplicada, i la densidad de corriente y a y b constantes.

Representando las curvas de polarización en coordenadas semilogarítmicas y extrapolando la parte recta hasta el E_{corr} se obtiene la intensidad correspondiente a esta situación que, por definición y de acuerdo a las ecuaciones (4) y (5), corresponde a la i_{corr} (Fig. 12). Este tipo de representación se conoce por diagramas de Evans y permiten un análisis gráfico muy ilustrativo del proceso de corrosión, suministrando como indicaciones más importantes las siguientes:

- * La i_{corr} (proporcional a la velocidad de corrosión), dada por la intersección de las prolongaciones de los trazos rectos de las curvas de polarización.
- * El E_{corr} y el de iniciación del proceso parcial anódico E_a , que separa los campos de estabilidad del metal (para $E < E_a$), del de estabilidad de sus iones o productos de corrosión (para $E > E_a$).

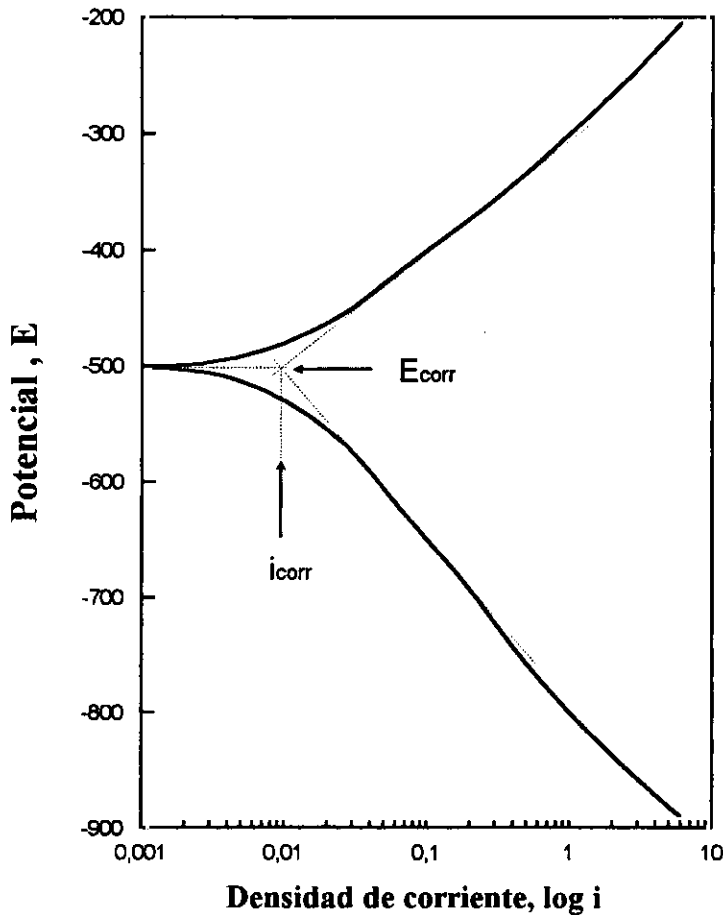


Fig. 12. - Representación esquemática del logaritmo de la densidad de corriente frente al potencial. La intersección de las extrapolaciones determina el E_{corr} y la i_{corr}

Cuando el proceso de corrosión no está bajo control de activación las curvas de polarización se apartan del comportamiento de Tafel, no obstante su curso suele revelar el tipo de control existente y suministrar valiosa información sobre el mecanismo, e incluso cuantitativa sobre la cinética de corrosión. Por ejemplo, la Fig. 13, correspondiente al acero en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con adición de 0,01 M de NaCl, se pone de manifiesto la existencia de una película pasivante, la posibilidad de corrosión por picaduras, poco probable ciertamente dado que la diferencia $E_r - E_{corr}$ es muy grande, de más de 500 mV, así como un comportamiento tafeliano en la rama en la curva de retorno, una vez producida la transición pasividad/actividad, que permitiría obtener la i_{corr} correspondiente al estado activo por extrapolación hasta el valor del nuevo E_{corr} . Puede comprobarse, también, que al producirse la ruptura se

dispara la densidad de corriente casi tres órdenes de magnitud, lo que informa sobre la enorme diferencia de las cinéticas de corrosión entre los estados pasivo y activo. Finalmente, la anulación de la I a unos -600 mV, en la curva de retorno, se corresponde con la repasivación de las picaduras y revela que, una vez iniciadas, seguirán desarrollándose para potenciales que superen este valor.

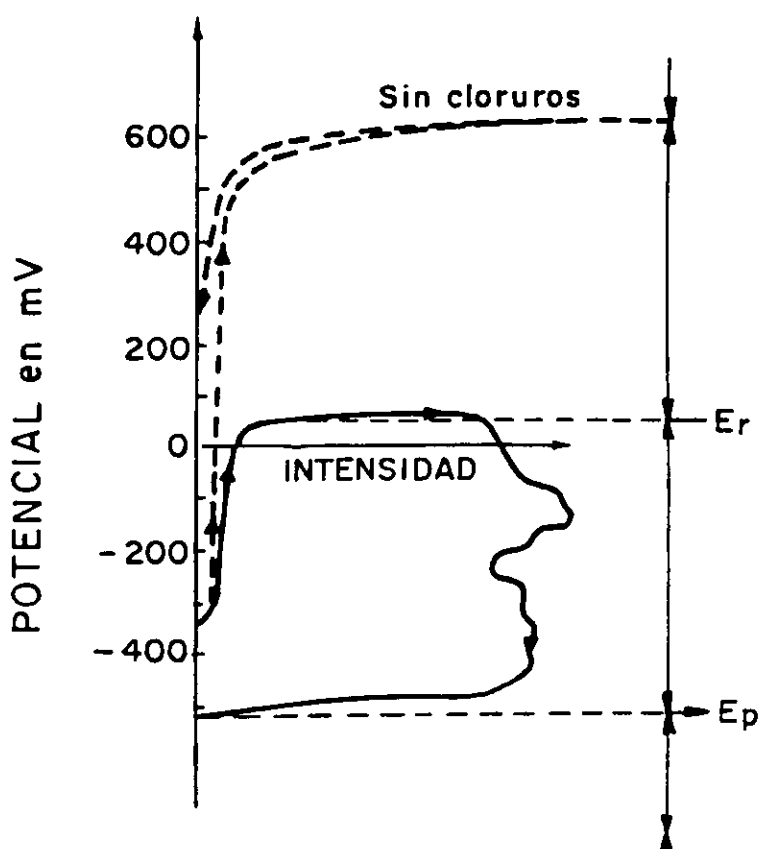


Fig.13.-Curva de polarización del Fe en una solución saturada de Ca(OH)_2 + 0,01 M en NaCl. Quedan claramente definidos los potenciales críticos de corrosión por picaduras.

3.1.6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA, EIE

Como ya se ha expuesto en el apartado 3.1. la corrosión se puede estimar a través de la medida de parámetros eléctricos.

La electroneutralidad de la materia, que ante una disposición de cargas eléctricas sobre una superficie, fuerza la imagen de signo contrario en la otra cara de la misma interfase, hace que la doble capa en torno a los electrodos, las películas pasivantes y otras capas superficiales, se comporte como condensadores, o circuitos eléctricos más complejos que contienen condensadores. La transferencia de cargas, con formación y desaparición de iones y el transporte de los mismos, son procesos que limitan el flujo de corriente o intensidad y actúan como si de resistencias eléctricas se tratara.

Los sistemas electroquímicos se pueden simular, pues, por una combinación de resistencias, condensadores y autoinducciones que, ante una señal eléctrica reproducen su respuesta con una aproximación aceptable. Es el concepto de circuito equivalente (CE) del sistema metal/medio estudiado.

Un modelo de CE que reproduce bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos es el propuesto por Randles ¹²⁸, recogido en la Fig. 14. En dicho circuito R_e representa la resistencia ofrecida por el electrolito y las capas superficiales del electrodo al paso de la corriente; C_d la capacidad de la doble capa en torno al electrodo y R_T la resistencia de transferencia de carga (ionización o corrosión), magnitud equivalente conceptualmente a R_p y que, conocida, informa de la cinética de corrosión a través de la expresión (6) en la que R_T sustituye a R_p .

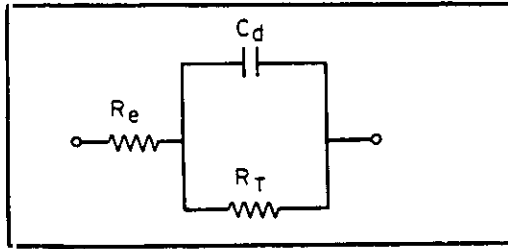


Fig. 14.- Circuito equivalente de Randles para simular la interfase metal/ electrolito.

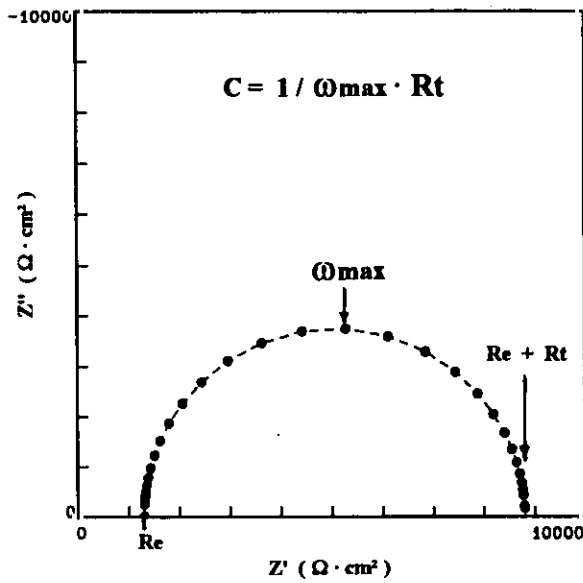


Fig. 15.- Diagrama de Nyquist correspondiente al CE de la Fig.14

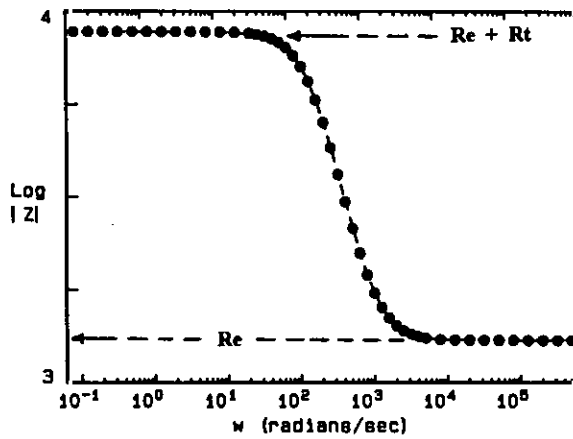
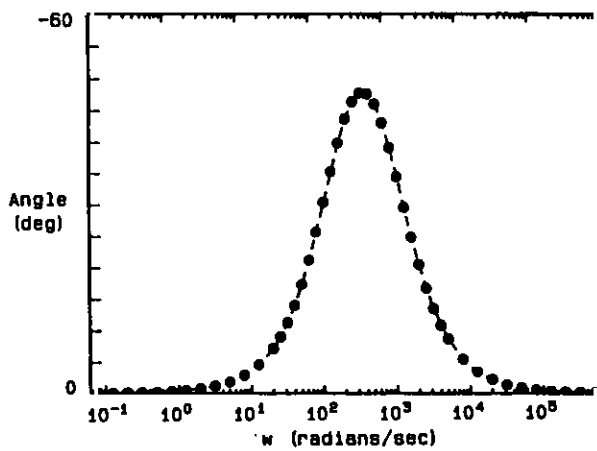


Fig. 16- Diagramas de Bode correspondiente al CE de la Fig.14



El circuito equivalente de la Fig. 14, sometido a una señal sinusoidal de pequeña amplitud en un campo amplio de frecuencias (espectroscopía de impedancia electroquímica, EIE) da en el plano imaginario una respuesta como la de la Fig. 15 (diagrama de Nyquist) y en una representación de la impedancia Z frente a la frecuencia una representación característica como la de la Fig. 16 (diagramas de Bode), que permiten el cálculo de los componentes individuales.

El circuito de Randles, como todas las generalizaciones es una aproximación y una simplificación al mismo tiempo. Cada sistema real tiene su CE, normalmente más complejo que el de Randles, que no difiere sólo en la magnitud de sus componentes, sino también en el número y forma de combinarlos, de manera que las posibilidades son innumerables. A título de ejemplo, en la Fig. 17 se ofrece uno de los primeros CE propuestos para el sistema acero/hormigón¹²⁹, en el que se modela la respuesta electroquímica de la interfase acero/hormigón mediante la resistencia de transferencia de carga, R_{ct} , en serie con un término de difusión representado por la impedancia de Warburg, W , y ambos en paralelo con la capacidad de la doble capa, C_{dl} . R_s representa la resistencia del electrolito, el recubrimiento de mortero en este caso, y R_f y C_f la resistencia y capacidad asociados a la película pasivante. Dado que R_f y C_f son muy inferiores a los parámetros electroquímicos de la interfase, su respuesta puede resultar difícil de apreciar en los diagramas de impedancia, que podrían ser parecidos a los del CE más simple de la Fig. 18a, cuyo espectro de impedancia se reproduce en la Fig. 18b, en la que se esquematiza la forma de determinar C_{dl} y R_{ct} .

La EIE es, pues, una herramienta poderosa para obtener información experimental sobre el sistema en estudio, si bien su utilidad depende mucho de la capacidad del operador para interpretar los datos experimentales. El procedimiento convencional de interpretación es representar el sistema bajo ensayo, por ejemplo la interfase acero/hormigón, por un modelo de CE y determinar los componentes de este modelo a partir de los espectros de impedancia ¹¹⁰.

3.2. ENSAYOS REALIZADOS

3.2.1. ENSAYOS EN SOLUCION

Se realizaron ensayos en agua de mar artificial¹³⁰ saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para simular la fase acuosa del hormigón, con las finalidades siguientes:

- a) Determinación de la relación $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-]$ crítica,
- b) Determinación de la variación de los E_r en función de la relación $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-]$, por distintos procedimientos, y
- c) Prospección de las posibilidades de inhibidores alternativos a los nitritos.

Los ensayos para la finalidad a) se efectuaron sumergiendo en agua de mar saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y con diferentes adiciones de NO_2^- tiras de acero bajo en carbono, de 0,2 mm de espesor y 2 cm de anchura, curvadas en un extremo para formar un resquicio de anchura variable, con la ayuda de un cubreobjetos de vidrio fijado mediante un clip de plástico (Fig. 19). Se trataba de reproducir así la heterogeneidad

propia de un material multifásico como el hormigón, manteniendo la ventaja de la observación visual de las superficies ocluidas. Simultáneamente se exponían tiras planas en la misma solución, para disponer separadamente de áreas anódicas y catódicas, es decir, con suministro amortiguado y normal de oxígeno disuelto.

El estado activo o pasivo, así como la cinética de corrosión, se han controlado periódicamente siguiendo la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la resistencia de polarización (R_p) con el tiempo. Esta información se complementó con la obtenida al cortocircuitar las probetas planas y con resquicios a través de un microamperímetro de resistencia cero (MRC) (Fig. 19b).

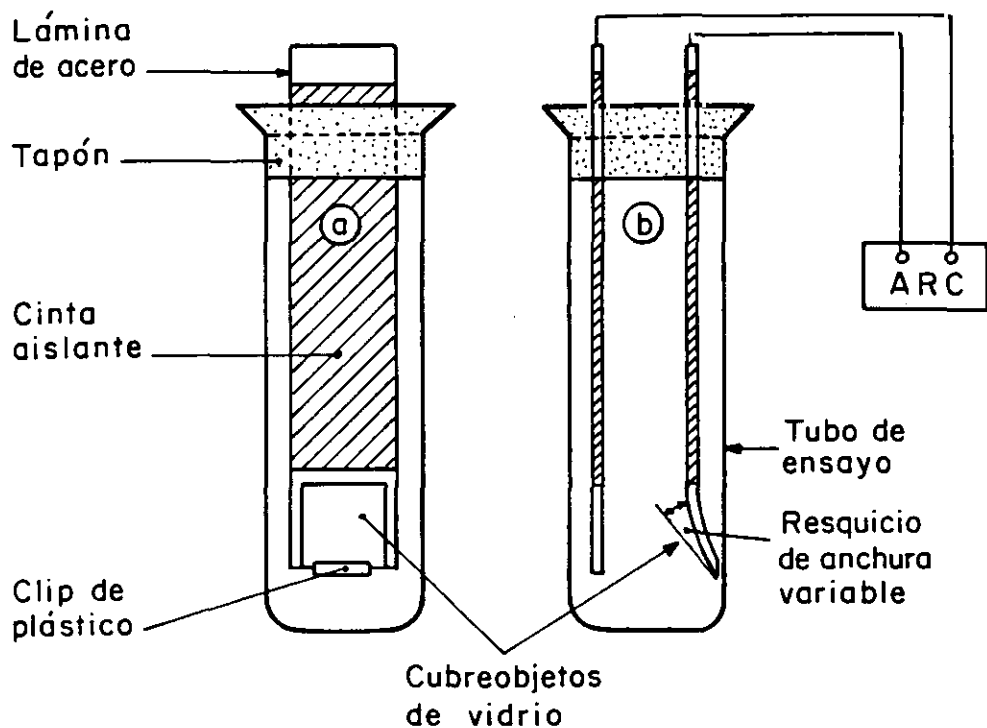


Fig. 19.- Esquema del montaje de la célula de corrosión para los ensayos con y sin resquicio.

La determinación de los E_r se efectuó en las mismas soluciones, con un disco rotatorio de 6 mm de diámetro, mantenido a 1000 rpm., por los tres procedimientos enumerados en la **Tabla 7** y esquematizados en la **Fig. 9**. Estas medidas se efectuaron, siempre que no se especifique lo contrario, después de 1 h de inmersión del electrodo en la solución del ensayo.

Para la finalidad **c)**, la prospección de las posibilidades de inhibidores alternativos a los nitritos, se aplicaba sobre una chapa de acero una cinta adhesiva con una perforación circular de 12 mm de diámetro (1 cm^2), que actuaba como electrodo de trabajo (ET) durante las medidas. En torno a la mencionada perforación se fijaba, con adhesivo de silicona, un tubo transparente de metacrilato de 20 mm de diámetro, que servía como recipiente para el electrólito, que contenía el inhibidor seleccionado, y como soporte del contraelectrodo (CE) y del electrodo de referencia (ER), que se introducían en la célula a través de un tapón perforado de goma latex (**Fig. 20**). Como CE se utilizó un alambre de acero inoxidable AISI 316 y un electrodo de calomelanos saturado como ER, tanto en este tipo de ensayos como en los restantes. En la **Tabla 8** se enumeran las sustancias ensayadas como inhibidores potenciales y las concentraciones considerada para cada una de ellas.

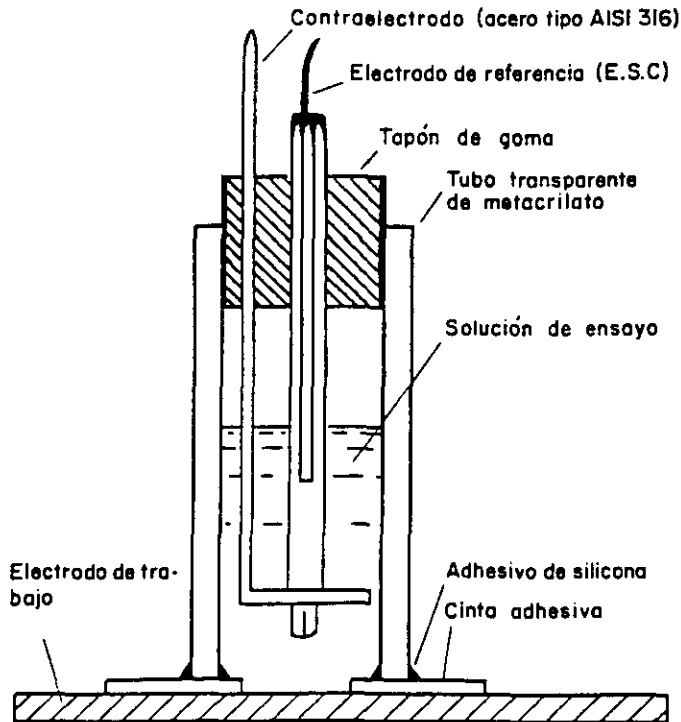


Fig. 20.- Corte transversal de la célula electroquímica utilizada en los ensayos de impedancia.

TABLA 8.- Sustancias comprobadas como inhibidores potenciales del acero en agua de mar saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Inhibidor	Concentraciones ensayadas	
	[g/l]	Observaciones
Molibdato sódico	0,1, 0,5 y 3,0	precipita
Molibdato amónico	3,0	precipita
Rewocor	0,1% y 0,45%ww	precipita
Benzotriazol	1,0	-
Mercaptotiazol	1,0	-
Quilolinol	1,0	-
Resorcinol	0,1, 0,5, 1,0, 3,0 y 5,0	-
Fluoroglucinol	0,1, 1,0 y 5,0	-
Nitrito + Resorcinol	$[\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-] = 0,15$	+ 1,0 resorcinol
Nitrito + Resorcinol	$[\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-] = 0,025$	+ 1,0 resorcinol
Oxido de cinc	0,1 y 1,0	precipita
Gluconato de sodio	0,1, 1,0, 20 y 40	-
Molibdato + Gluconato	3,0 + 2,0	-
Fosfato de sodio	60	+ 40g/l Cl^-

3.3. ENSAYOS CON PROBETAS DE MORTERO

3.3.1. COMPENSACION CON NO_2^- DEL EFECTO AGRESIVO DE LOS Cl^- DEL AGUA DE MAR

Las probetas de mortero se fabricaron con cemento Portland-450, con relaciones cemento/arena de 1/1 y 1/3 y agua /cemento de 0,4 y 0,6, realizando el amasado con agua de mar artificial. También se prepararon algunas probetas con agua de mar artificial y arena de playa.

Las dimensiones de las probetas eran de 2 cm x 5,5 cm x 8 cm y se prepararon dos series: una para los ensayos de lixiviación del inhibidor y otra para las determinaciones electroquímicas de potenciales de corrosión y ruptura y para la estimación de las velocidades de corrosión.

Las probetas para los ensayos electroquímicos tenían dos redondos de acero para armar, de 8 mm de diámetro, embebidos en posiciones simétricas, que actuaban como ET durante las medidas y un alambre de acero inoxidable central que servía de CE (Fig. 21). El mismo tipo de probetas se ha utilizado ya en numerosas investigaciones anteriores ^{7, 39, 42 y 110 - 113}, por ejemplo.

Las probetas con redondos de acero se expusieron a atmósferas de HR controlada en pequeños recintos, en los que se utilizaban soluciones de ácido sulfúrico para regular la HR¹³¹, y a condiciones de inmersión total. En las **Tablas 9 y 10** se extractan las condiciones experimentales ensayadas. Para cada conjunto de circunstancias: **relación c/a, a/c y condiciones de exposición**, se utilizaron un mínimo de 2 redondos, si bien en la inmensa mayoría de las condiciones

los ensayos se realizaron por cuadruplicado. Las probetas se curaron durante 4-5 semanas a temperatura ambiente y una humedad relativa muy próxima a la saturación, sometiéndolas a continuación a condiciones de exposición estables durante un año, tiempo más que suficiente para llegar a i_{corr} estacionarias, a partir de las cuales poder realizar previsiones fiables de durabilidad. En algunas probetas se modificaron las condiciones de exposición al término de un año, mientras que otras permanecieron hasta el término del ensayo, de casi dos años de duración, en las mismas condiciones impuestas al finalizar la etapa de curado.

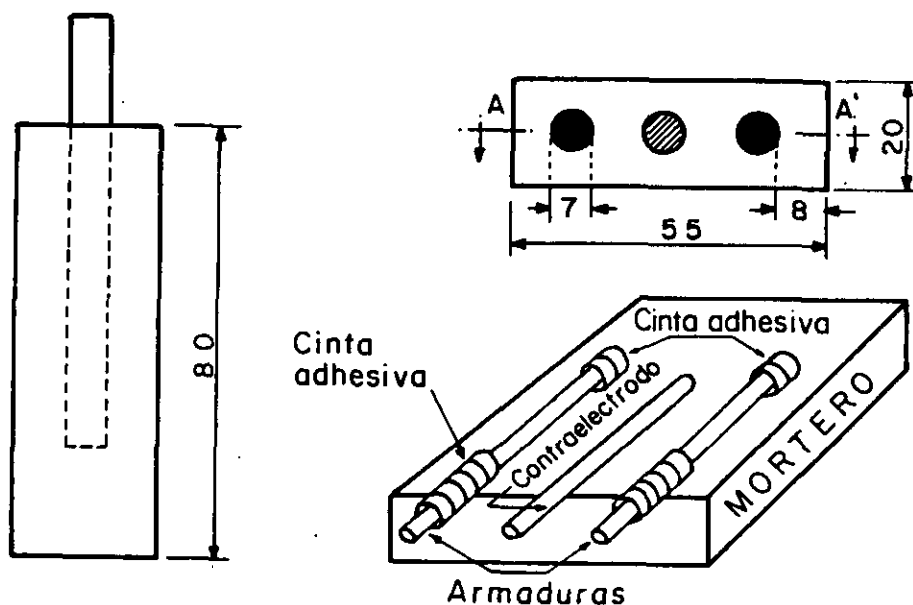


Fig. 21.- Características y dimensiones de las probetas de mortero utilizadas en los ensayos electroquímicos

Tabla 9.- Tipos de probetas de mortero fabricadas con agua de mar y condiciones de exposición a las que han sido sometidas.

Relaciones		[NO ₂ ⁻](*) (%)	N° de redondos en cada condición		
c / a	a / c		100% HR	80% HR	TS
1 / 3	0,4	0	5-6	3-4	1-2
		2	11-12	9-10	7-8
		4	17-18	15-16	13-14
	0,6	0	23-24	21-22	19-20
		2	29-30	27-28	25-26
		4	35-36	33-34	31-32
1 / 1	0,4	0	41-42	39-40	37-38
		2	47-48	45-46	43-44
		4	53-54	51-52	49-50

Tabla 10.- Tipos de probetas de probetas de mortero fabricadas con agua de mar y arena de playa y condiciones de exposición a las que han sido sometidas

Relaciones		[NO ₂ ⁻] (*) (%)	N° de redondos en cada condición		
c / a	a / c		100% HR	80% HR	TS
1 / 3	0,4	0	77-78	75-76	73-74
		2	83-84	81-82	79-80

(*) Porcentaje en peso respecto al peso de cemento

HR: Humedad relativa, TS: condición de inmersión total

3.3.2. PERMANENCIA DEL EFECTO PROTECTOR EN CONDICIONES DE IMMERSION

Para la extracción de NO_2^- y de Cl^- las probetas eran exclusivamente de mortero, realizando la lixiviación en agua potable de Madrid y en agua de mar artificial; aquella puede extraer tanto los cloruros libres del hormigón como los nitritos, mientras que ésta sólo extraerá los nitritos pues los cloruros se encuentran en el medio en una concentración parecida a la que se supone existe en la fase acuosa del mortero.

En la retención o cesión del inhibidor juega un papel fundamental la penetrabilidad del material de construcción, razón por la cual se fabricaron probetas con relaciones c/a de 1/3, 1/6 y 1/8. Con la primera relación c/a se utilizó una relación a/c = 0,5, mientras que con los morteros más pobres la relación a/c se elevó a 0,6, porque con menos cantidad de agua resultaba difícil el amasado y homogeneización de la mezcla. En la tabla 11 se resumen el tipo de ensayos realizados con la finalidad de explorar el riesgo de pérdida del inhibidor en condiciones de inmersión. En todos los casos se realizó también una evaluación analítica del nitrito extraído, mediante análisis instrumental con un electrodo selectivo.

En ausencia de inhibidor es de esperar que las armaduras se corroan en estado activo, mientras que en su presencia el comportamiento previsible es el típico del estado pasivo. En cambio, cuando interviene una lixiviación previa, el comportamiento puede variar entre ambos extremos, dependiendo de que la permeabilidad del hormigón sea suficientemente pequeña para retener el inhibidor, garantizando la permanencia del estado pasivo, o tan elevada que no impide la cesión del nitrito al medio ni la transición pasividad/actividad.

Tabla 11.- Tipos de probetas ensayadas para comprobar la posibilidad de extracción de nitrato de su red de poros y las consecuencias de dicha extracción sobre la velocidad de corrosión.

<i>Relaciones</i>		[NO ₂] (*)	<i>Condiciones de exposición</i>
c/a	a/c		
1/3	0,5	0	En atmósfera de HR próxima a la saturación
		2	En atmósfera de HR próxima a la saturación
		2	En atmósfera de HR próxima a la saturación, después de lixiviar las probetas en agua de mar
1/6	0,6	0	En atmósfera de HR próxima a la saturación
		2	En atmósfera de HR próxima a la saturación
		2	En atmósfera de HR próxima a la saturación, después de lixiviar las probetas en agua de mar
1/8	0,6	0	En atmósfera de HR próxima a la saturación
		2	En atmósfera de HR próxima a la saturación
		2	En atmósfera de HR próxima a la saturación, después de lixiviar las probetas en agua de mar

(*) Todas las probetas fueron preparadas con un 2% de Cl⁻

En ausencia de inhibidor es de esperar que las armaduras se corroan en estado activo, mientras que en su presencia el comportamiento previsible es el típico del estado pasivo. En cambio, cuando interviene una lixiviación previa, el comportamiento puede variar entre ambos extremos, dependiendo de que la permeabilidad del hormigón sea suficientemente pequeña para retener el inhibidor, garantizando la permanencia del estado pasivo, o tan elevada que no impide la cesión del nitrito al medio ni la transición pasividad / actividad.

Los mismos tipos de ensayos, con ligeras variantes, se realizaron exponiendo las probetas a la acción de la cámara de niebla salina y del agua de mar artificial. Aparte del cambio del medio agresivo en cada caso, hay que tomar en consideración las siguientes diferencias, con respecto a la atmósfera húmeda.

1º - Se emplearon probetas de mortero con y sin nitrito, pero sin adición de Cl^- (como CaCl_2) durante el amasado, pues tanto la cámara de niebla como el agua de mar artificial aportan los cloruros necesarios para provocar la despasivación, una vez que penetren en cantidad suficiente hasta el nivel de la armadura. Esto se producirá en un tiempo previsiblemente corto para las relaciones c/a muy pequeñas y en un tiempo muy largo, para dosificaciones ricas en cemento.

2º - En el caso de las probetas expuestas en agua de mar artificial no se efectuó una lixiviación previa en agua destilada, pues dicha lixiviación se realiza durante la exposición. Si se realizó, en cambio, en las probetas sometidas a la acción de la niebla salina, para ver hasta que punto la lixiviación reducía el periodo de

incubación de la corrosión, es decir el necesario para que se produzca la transición del estado pasivo al activo.

En todos los casos se realizó un control periódico del E_{corr} y de la i_{corr} , para determinar el momento de la activación.

3.3.3. BUSQUEDA DE INHIBIDORES ALTERNATIVOS

En la búsqueda de inhibidores alternativos a los nitritos se empezó por considerar el resorcinol y el fluoroglucinol, que habían dado un resultado muy satisfactorio en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Tabla 8), comprobando además la respuesta de la urotropina, el fosfato sódico, el cromato potásico, el óxido de cinc y el gluconato de sodio y calcio (Tabla 12).

Tabla 12.- Sustancias comprobadas como inhibidores potenciales del acero en morteros de cemento Portland.

<i>Inhibidor</i>	<i>Concentraciones ensayadas (%) (*)</i>	
	1% Cl^-	2% Cl^-
Resorcinol	0,05 , 0,5	0,1 , 1,0
Fluoroglucinol	0,25	1,0 , 2,0
Urotropina	1,0	3,0
Fosfato sódico	-	6,0
Cromato potásico	-	5,0
Oxido de cinc	3,0	1,0 , 2,0
Gluconato de sodio	-	6,0
Gluconato de calcio	-	4,0

(*) (%) : Porcentaje en peso respecto al peso de cemento

3.3.4. PROTECCION DE SUPERFICIES PRECORROIDAS

Para esta finalidad se aprovecharon armaduras precorroidas en agua de mar, con la intención de sumar la acción de la contaminación superficial por cloruros a la dificultad ofrecida por el óxido superficial, tratando de reproducir las situaciones en las que la presencia de cloruros ha iniciado un proceso de corrosión al que se intenta poner remedio por imbibición del recubrimiento de hormigón. Se fabricaron dos series de probetas de mortero de $7 \times 7 \times 6$ cm, con relación c/a/a de 1/3/0,5; una sin inhibidor y otra con un 1% NO_2^- , cantidad que se juzga suficiente, dada la pequeña proporción de cloruros del óxido superficial, para contrarrestar la acción de los cloruros. Estos ensayos permitirán comprobar simultáneamente si el pH tan alcalino del mortero es capaz de pasivar, por sí solo, la superficie de las armaduras precorroidas.

Se ensayaron tres grados de corrosión superficial, contrastando su respuesta con la de armaduras limpias embebidas en las mismas probetas .

3.3.5. COMPORTAMIENTO DEL ACERO SOMETIDO A POLARIZACIONES FUERTES

Mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), se analizó la respuesta del acero activo y pasivo, en probetas de mortero con adiciones de un 2% Cl^- y de un 2% Cl^- + 3% NO_2^- , respectivamente, en las condiciones siguientes:

* Bajo el efecto de fuertes polarizaciones catódicas. Esta situación se da en la práctica, al menos por lo que a áreas pasivas se refiere, cuando coexisten en la misma estructura

áreas activas y pasivas en cortocircuito eléctrico con E_{corr} locales que difieren varios centenares de mV¹³²⁻¹³⁵. Las áreas activas polarizan enormemente las áreas pasivas próximas. La polarización de las probetas activas sería equivalente a una protección catódica de las mismas.

* Bajo el efecto de fuertes polarizaciones anódicas. Esta situación puede suministrar información fundamental para predecir el comportamiento de macropares galvánicos con metales mucho más nobles que el acero y sobre los riesgos que cabría esperar de los mismos.

* Bajo el efecto de polarizaciones anódicas muy fuertes, que supongan la introducción de las armaduras, ya sean activas o pasivas, en la zona transpasa de las curvas de polarización. En la práctica esta situación sólo sería equiparable a la provocada por la interferencia de las estructuras con fuertes corrientes erráticas.

3.3.6. COMPARACION CON OTROS METODOS DE PROTECCION

Se han realizado ensayos ocasionales de probetas de mortero con adiciones de un 2% de Cl^- encapsuladas en recubrimientos impermeabilizantes de pintura epoxi y con armaduras galvanizadas, con la finalidad de contrastar la eficacia de estos métodos de protección con la conferida por el uso de los nitritos, cuando se utilizan correctamente, es decir, sobre superficie de acero limpia y en las concentraciones adecuadas.

El tipo de probetas utilizados en estos casos es también el esquematizado en la Fig. 21, con la salvedad de que se aplica un recubrimiento impermeabilizante exterior para ver si se elimina la corrosión al agotarse el oxígeno, o que los redondos son de acero galvanizado.

3.3.7. ENSAYOS A ESCALA INTERMEDIA ENTRE EL LABORATORIO Y LAS ESTRUCTURAS REALES

Se construyó una losa de $100 \times 60 \times 10$ cm, en la que delimitaron, hormigonando por partes, áreas con armaduras expuestas a condiciones muy dispares: ausencia de aditivos para garantizar el estado pasivo de las armaduras; adición de un $2\%Cl^-$ para forzar una elevada corrosión y adición combinada de $2\%Cl^- + 3\%NO_2^-$ para apreciar la eficacia del nitrito en una escala mucho más próxima a las estructuras reales. No es de esperar ningún cambio sustancial con los ensayos de laboratorio de pequeñas probetas, pues se mantienen los mismos factores de corrosión dependientes de la armadura, del hormigón (dosificaciones y aditivos) y del medio (elevada o reducida HR ambiental). No obstante, los problemas asociados a la extrapolación de los resultados de laboratorio a las situaciones prácticas ha impulsado la realización de estos ensayos para autoconvencimiento sobre la fiabilidad de los resultados de la investigación.

La fotografía de la Fig. 22 reproduce la losa utilizada y en el esquema de la Fig. 23 pueden apreciarse en detalle las distintas zonas de la misma.

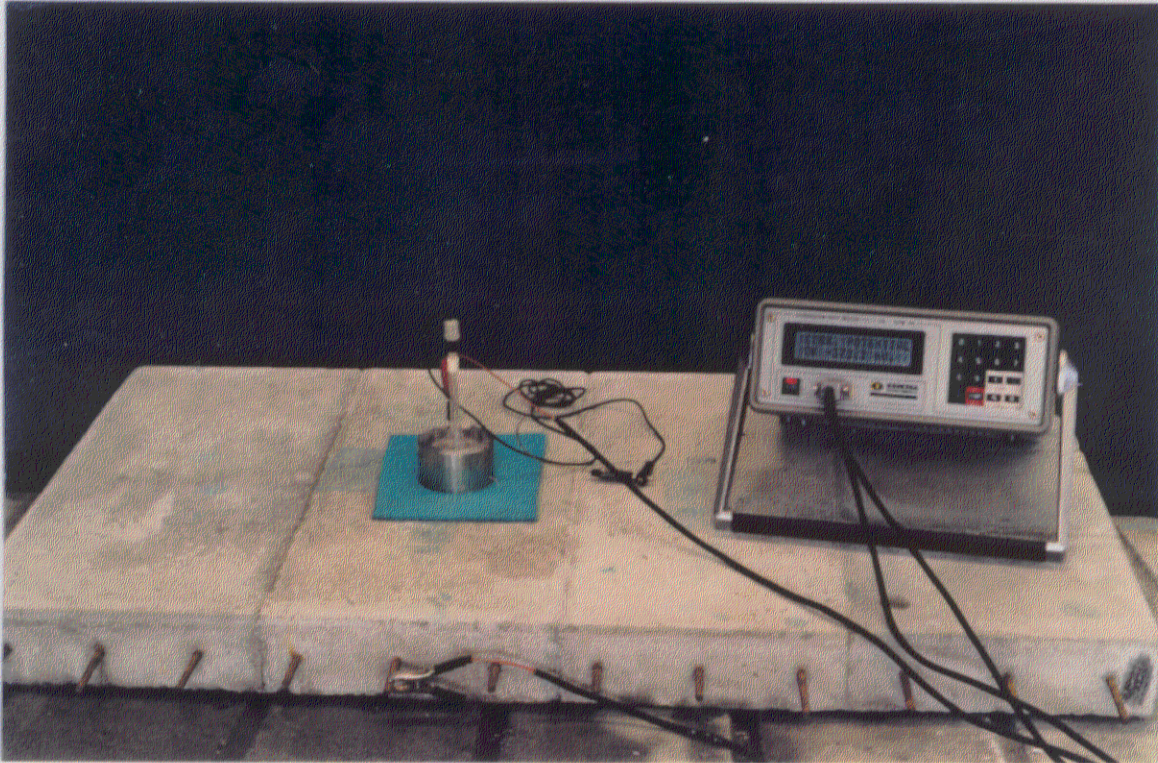


Fig. 22.- Losa de hormigón armado con 12 armaduras transversales y 2 longitudinales para los ensayos a escala intermedia entre las pequeñas probetas y las estructuras de grandes dimensiones.

En estas losas las líneas de corriente se dispersan a partir del CE emisor, atenuándose hasta anularse y por tanto no se pueden estimar intensidades de corrosión fiables debido al desconocimiento de la superficie de la armadura que interviene en la medida. Estas dificultades se han resuelto de dos maneras diferentes:

a) Confinando las líneas de corriente en un área conocida con un anillo de guarda concéntrico con el CE central ¹³⁶⁻¹³⁸ .

b) Imponiendo las condiciones ideales de una distribución uniforme de las líneas de corriente al tomar como electrodo de trabajo una de las armaduras y como CE una o dos armaduras adyacentes, con las mismas dimensiones que el electrodo de trabajo.

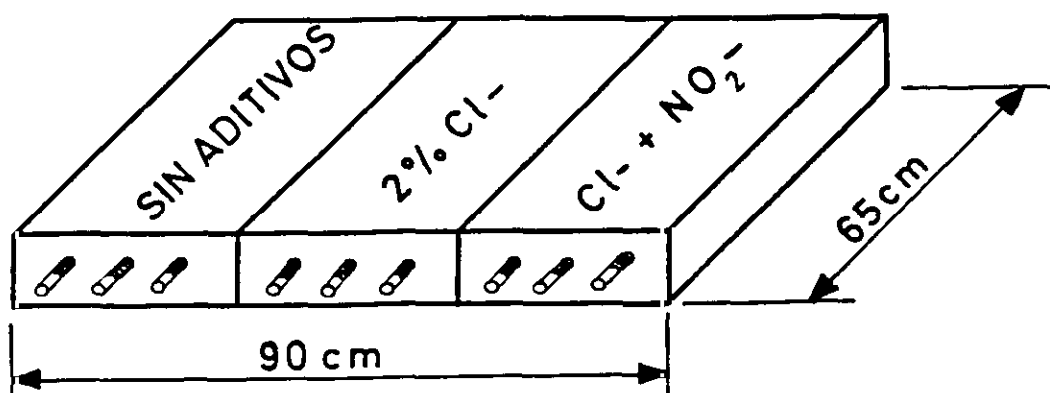


Fig. 23.- Esquema de la distribución de áreas con diferente corrosividad, en función de la ausencia o presencia de aditivos y de la naturaleza de los mismos, en la losa de la figura anterior.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. ENSAYOS EN SOLUCION

4.1.1. DETERMINACION DE LA RELACION $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ CRITICA

Las Figs. 24, 25 y 26 demuestran que, por distintos caminos, se llega a determinar el mismo umbral de inhibidor, en torno al valor de la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] = 1$, necesario para garantizar la conservación del estado pasivo en agua de mar saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Una simple medida del E_{corr} pone de relieve que las pilas de aireación diferencial son capaces de generar diferencias de potencial de más de 100 mV entre las superficies libres y ocluidas pero que, tanto en aquellas como en estas, adiciones suficientes de inhibidor garantizan la pasividad. La transición entre los estados pasivo y activo se refleja en un salto de potencial de unos 250 mV (Fig. 24).

Para relaciones $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] < 1$, aproximadamente, se mantienen los E_{corr} en valores muy negativos, propios del estado activo, tanto en las superficies libres como en las que presentan resquicios. Se presenta una transición de unos 300 mV entre valores de 0,1 y 1 para la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ y, finalmente, para valores de dicha relación > 1 se miden potenciales típicos del estado pasivo.

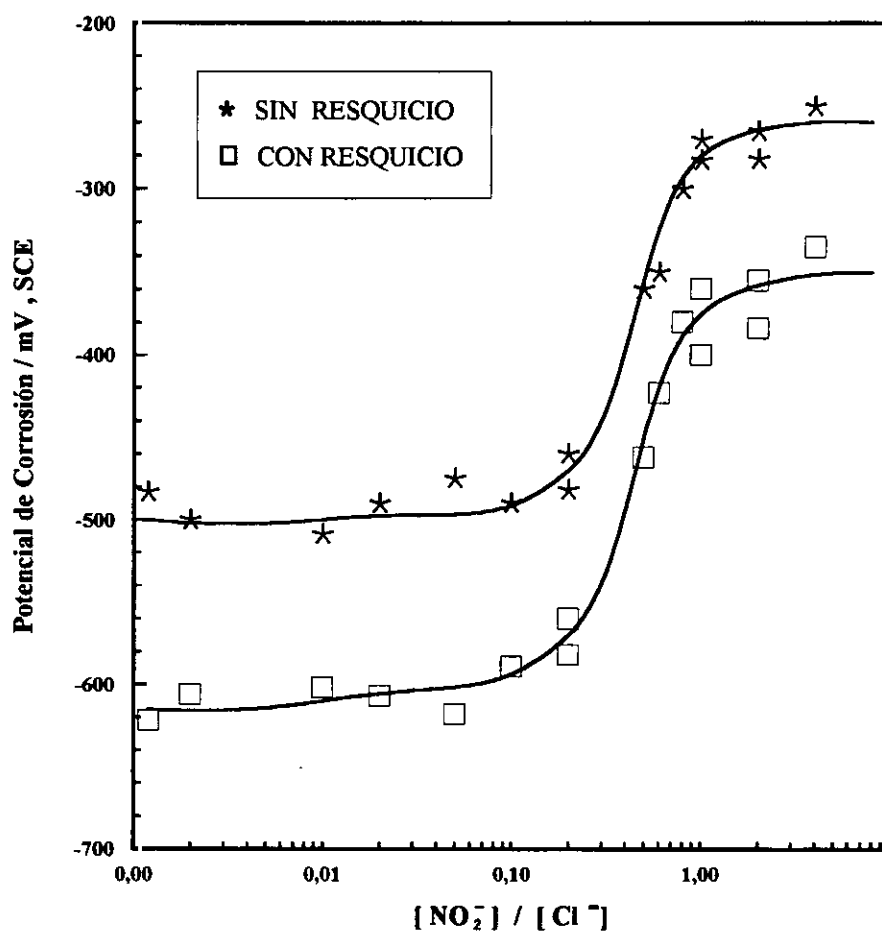


Fig. 24.- Determinación del umbral de nitritos necesario para mantener el estado pasivo, mediante la determinación de los E_{corr}

Una información equivalente se puede obtener a partir de las variaciones de R_p en función de la relación NO_2^-/Cl^- (Fig. 25), con la ventaja de matizar la transición **pasividad/actividad** con un índice numérico, que además del umbral de NO_2^- , coincidente en ambos procedimientos, permite estimar la velocidad de corrosión en cada momento, por la conocida fórmula de Stern, $i_{corr} = B/R_p$ ⁹⁴ y deducir la eficacia del inhibidor.

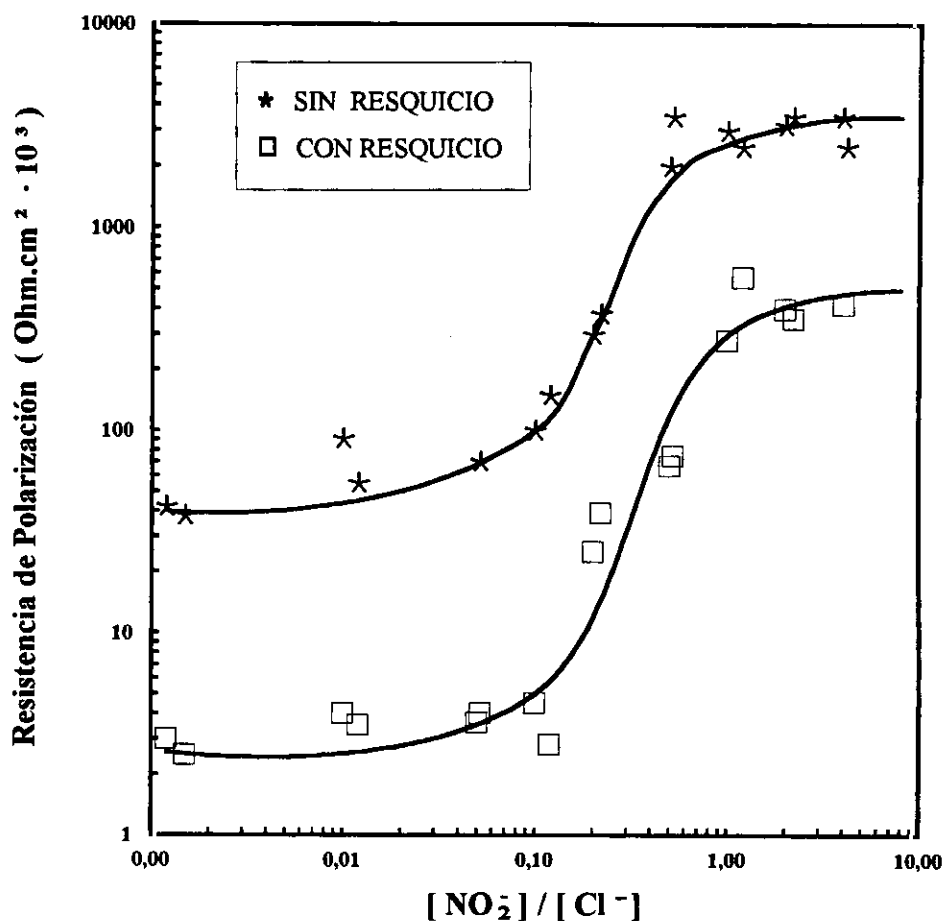


Fig. 25.- Determinación del umbral de nitritos necesario para mantener el estado pasivo, mediante la determinación de la R_p .

Puede comprobarse que, al igual que sucedía con la medida de los E_{corr} , se produce una transición brusca de la R_p de las superficies libres y ocluidas para valores de la relación NO_2/Cl^- comprendidos entre 0,1 y 1. Para relaciones inferiores a dicho margen se tienen valores de R_p en torno a 10000 Ohm.cm^2 (valores de i_{corr} en torno a $2,5 \mu\text{A/cm}^2$) propios del estado activo, que aumentan unos dos órdenes de magnitud para relaciones >1 , dando lugar a i_{corr} insignificantes, del orden de las centésimas del $\mu\text{A/cm}^2$, propias del estado pasivo.

La conexión de las superficies libres y ocluidas a través del MRC (Fig. 19b), para distintas adiciones de nitritos, determina el umbral requerido de inhibidor por una variación brusca, de unos tres órdenes de magnitud, en el valor de la intensidad del macropar galvánico, I_g (Fig. 26). Nuevamente tiene lugar dicha variación para valores de la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ situados entre 0,1 y 1, tal como sucedía con el E_{corr} y la R_p (Figs. 24 y 25).

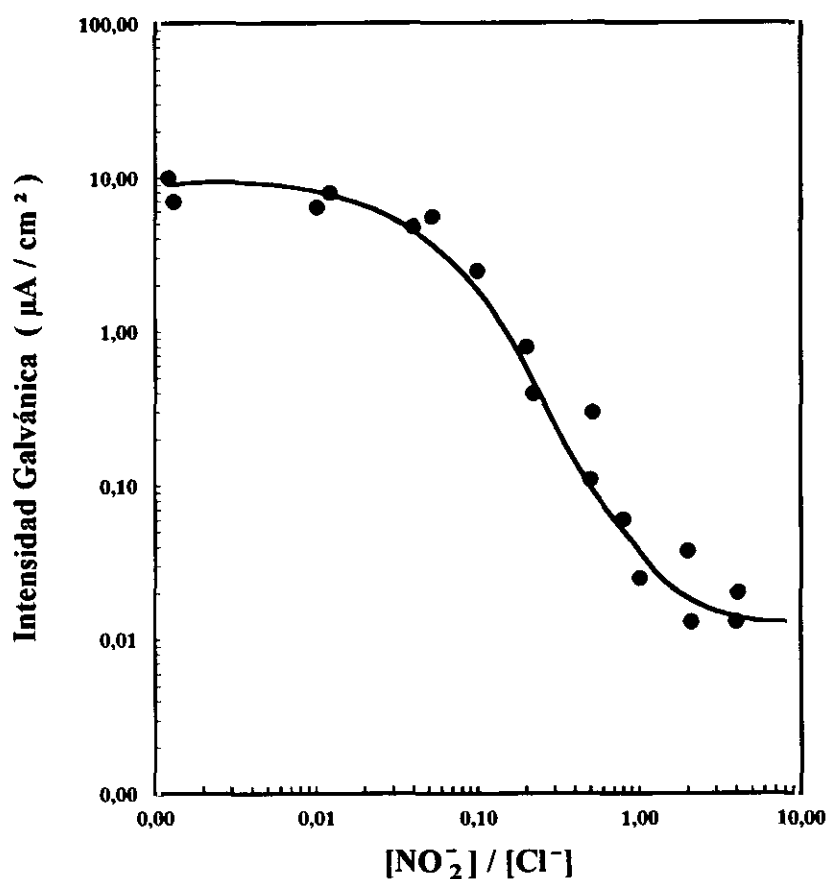


Fig. 26.- Determinación del umbral de nitritos necesario para mantener el estado pasivo, a través de la determinación de la I_g entre las superficies libres y ocluidas mediante un MRC intercalado entre ellas.

4.1.2 DETERMINACION DE LOS POTENCIALES DE RUPTURA Y DE LA DIFERENCIA : $E_r - E_{corr}$

En las Figs. 27 y 28 se muestran los E_r y la diferencia $E_r - E_{corr}$, respectivamente, para el acero expuesto al agua de mar saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en función de la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$. Puede apreciarse, por una parte, que existe la posibilidad de corrosión por picaduras a causa de los cloruros del agua de mar, y por otra parte que la probabilidad de que dicho ataque se produzca se reduce progresivamente al ir aumentando la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$. La posibilidad viene dada por la propia existencia de los potenciales de ruptura y la probabilidad es tanto menor cuanto mayor es la diferencia entre E_r y E_{corr} , pues tanto más difícil resultará que las pilas de corrosión, que puedan generarse en la superficie del acero sean capaces de generar una diferencia de potencial superior.

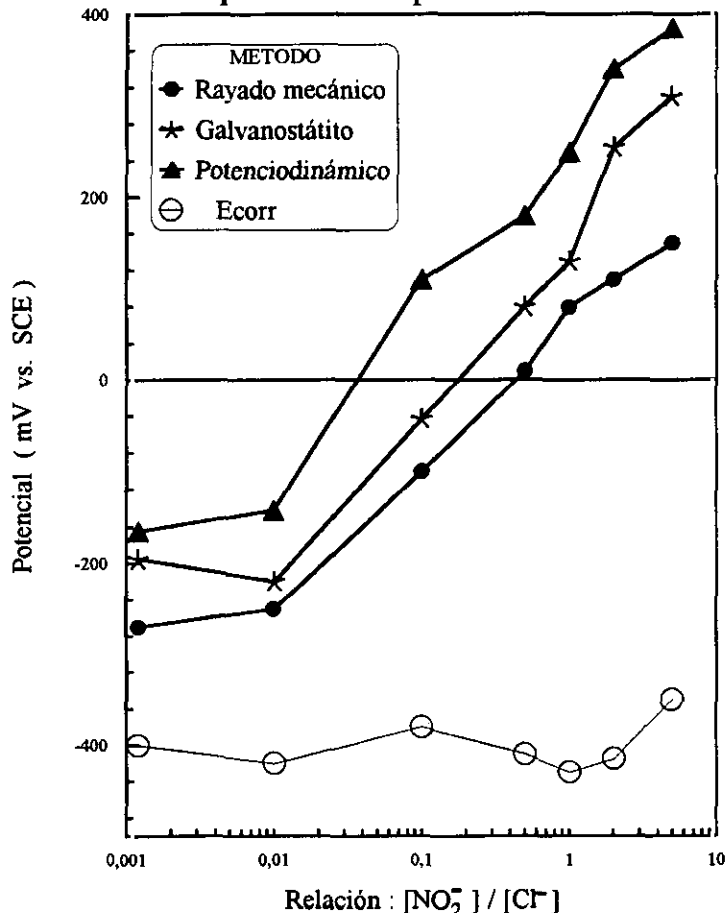


Fig. 27.- Determinación de los potenciales de ruptura por los distintos procedimientos, en función de la relación molar $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$.

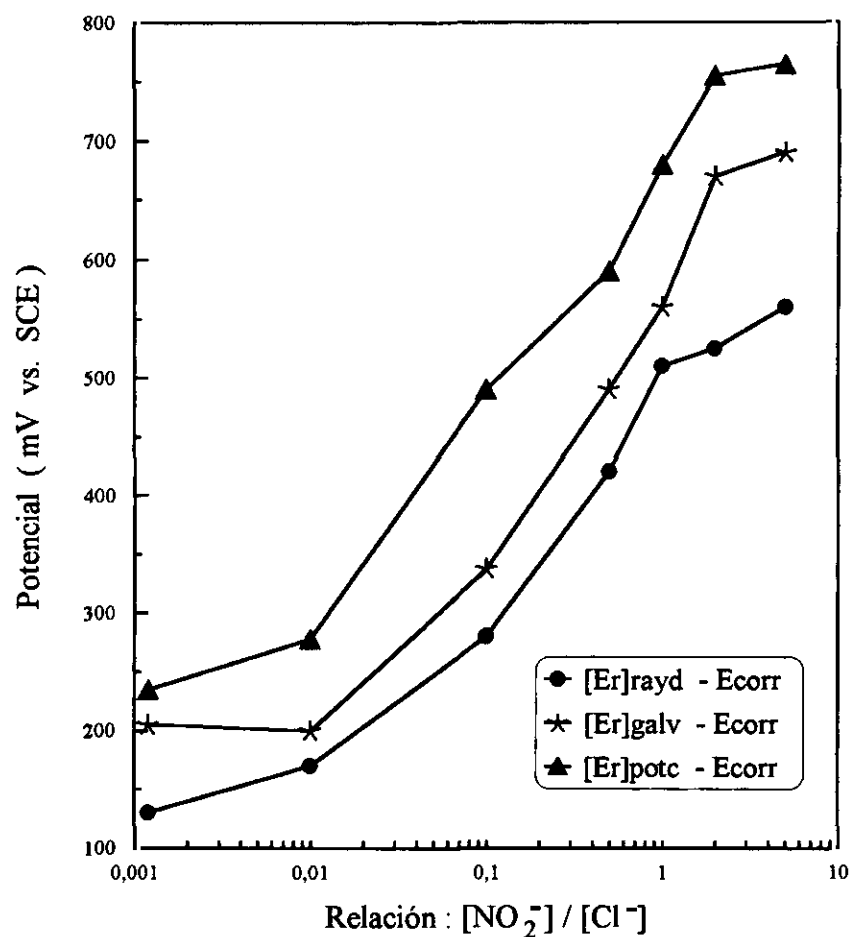


Fig. 28.- Diferencia $E_r - E_{corr}$ en función de la relación molar $\text{NO}_2^- / \text{Cl}^-$.

4.1.3. CINÉTICA DE EXTRACCIÓN DE NITRITOS Y CLORUROS

En las figuras 29 - 35 se trata de cuantificar el riesgo de pérdida de inhibidor por lixiviación, durante la permanencia del mortero en condiciones de inmersión en el agua de Madrid (Figs. 29-31) y, simultáneamente, la cesión de cloruros al medio (Figs. 32-34), fenómeno que puede compensar, al menos en parte, el peligro derivado de la pérdida de inhibidor.

Se toma en consideración la influencia de los siguientes factores: relaciones c/a y a/c (Figs. 29-35), la frecuencia de renovación del agua, que se efectuó cada 3 y cada 10 días, o permaneció sin cambiar durante el mes que duró el ensayo (Figs. 29-35) y de los aditivos que reducen la permeabilidad como el estearato sódico (Figs. 30 y 33).

Este tipo de ensayos se llevó a cabo con el mismo tipo de probetas empleadas en las determinaciones de la velocidad de corrosión, de 8x5,5x2 cm, pero sin redondos de acero embebidos en el mortero. Puede pensarse que, a causa del tamaño de dichas probetas, los datos no serán representativos de lo que sucedería a escala real, pero debe considerarse que, en la mayoría de las estructuras, los espesores del recubrimiento de hormigón sobre las armaduras suelen ser del mismo orden que el espesor de las probetas utilizadas.

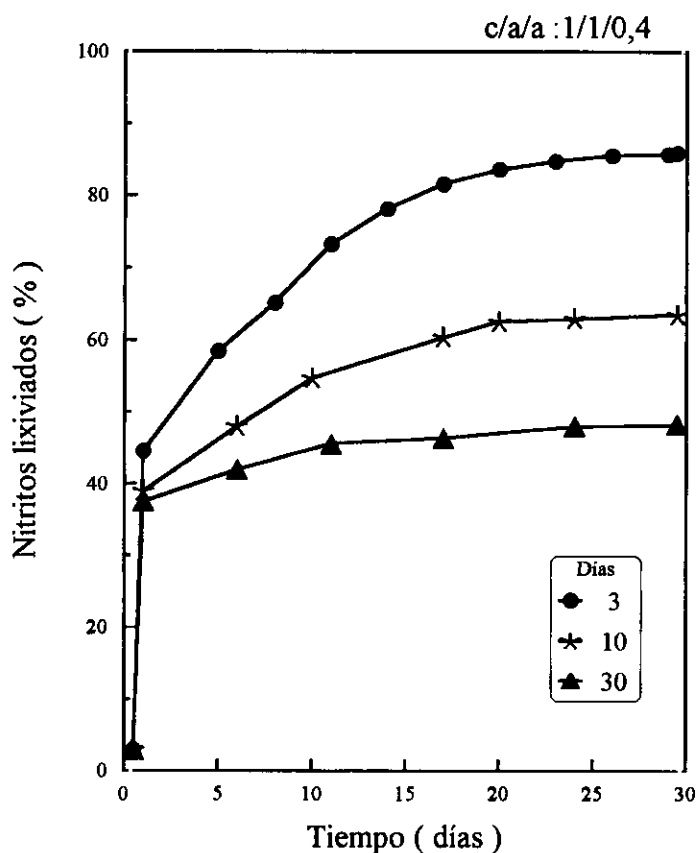


Fig. 29.- Extracción de nitratos por lixiviación en agua de Madrid, con renovación de agua cada 3 y cada 10 días y sin renovación, en el caso de un mortero de relación c/a/a = 1/1/0,4, con un 2% inicial de NO_2^- . Duración del ensayo 30 días.

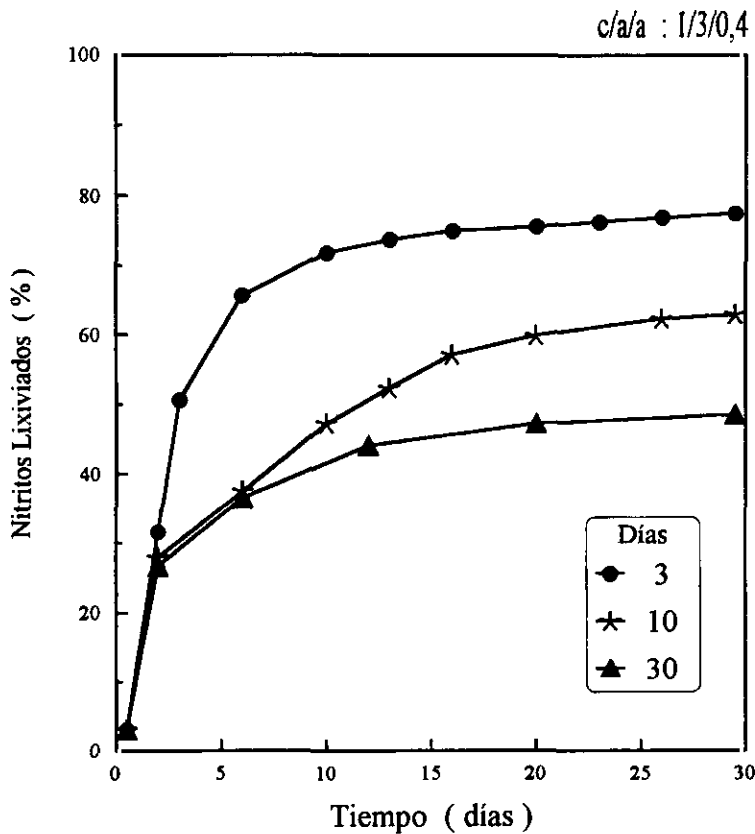


Fig. 30.- Extracción de nitritos por lixiviación en agua de Madrid, con renovación de agua cada 3 y cada 10 días y sin renovación, en el caso de un mortero de relación c/a/a = 1/3/0,4, con un 2% inicial de NO_2^- y 2% de estearato sódico. Duración del ensayo 30 días.

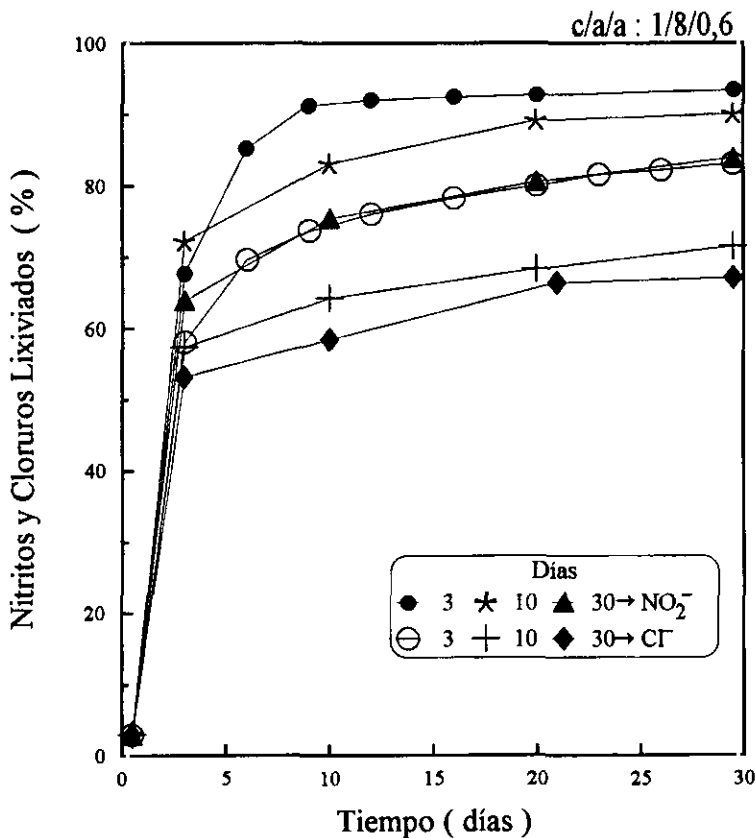


Fig. 31.- Extracción de nitritos y de cloruros por lixiviación en agua de Madrid, con renovación de agua cada 3 y cada 10 días y sin renovación, en el caso de un mortero de relación c/a/a = 1/8/0,6, con un 2% inicial de NO_2^- y 2% de estearato sódico. Duración del ensayo 30 días.

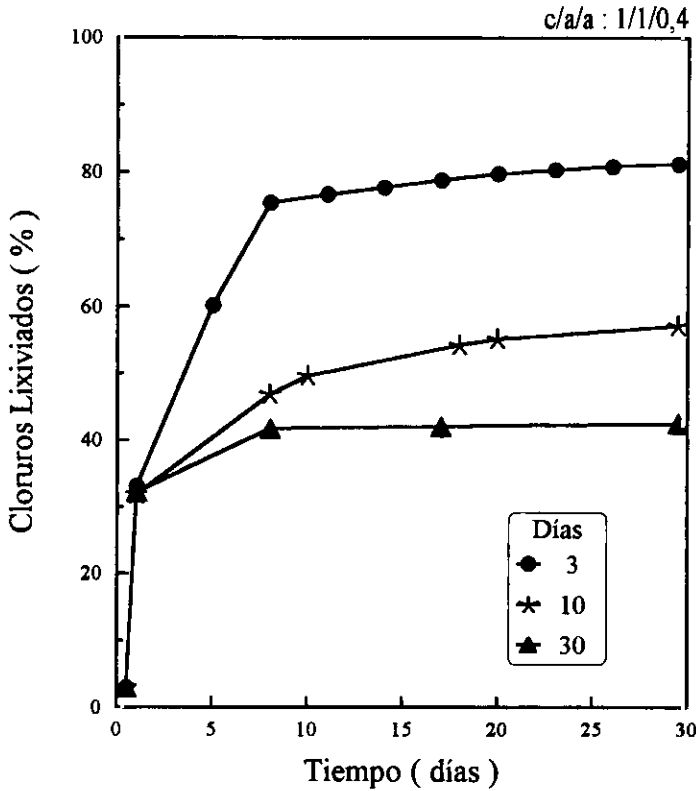


Fig. 32.- Extracción de cloruros por lixiviación en agua de Madrid, con renovación de agua cada 3 y cada 10 días y sin renovación, en el caso de un mortero de relación c/a/a = 1/1/0,4, con un 2% inicial de Ct. Duración del ensayo 30 días.

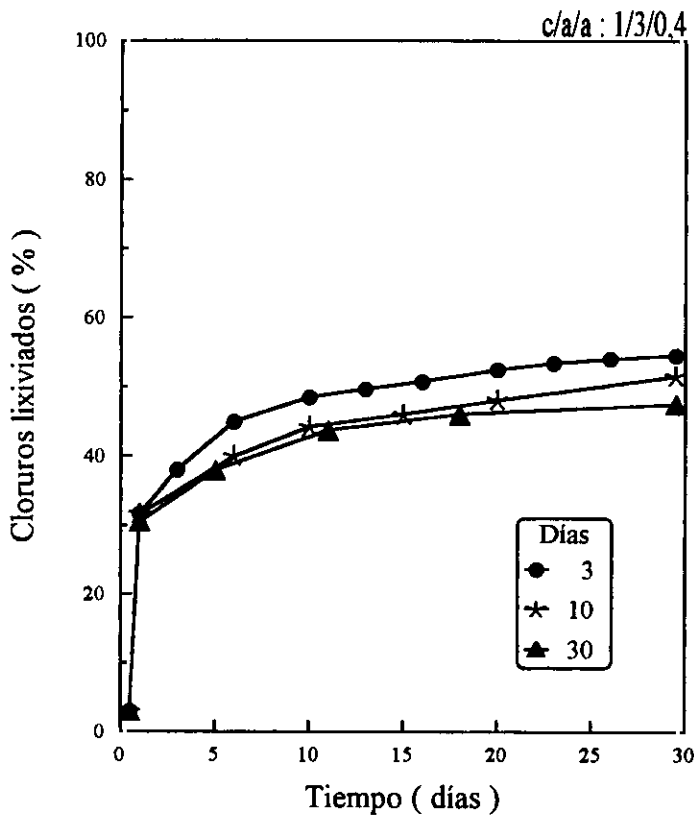


Fig. 33.- Extracción de cloruros por lixiviación en agua de Madrid, con renovación de agua cada 3 y cada 10 días y sin renovación, en el caso de un mortero de relación c/a/a = 1/3/0,4, con un 2% inicial de Ct y 2% de estearato sódico. Duración del ensayo 30 días.

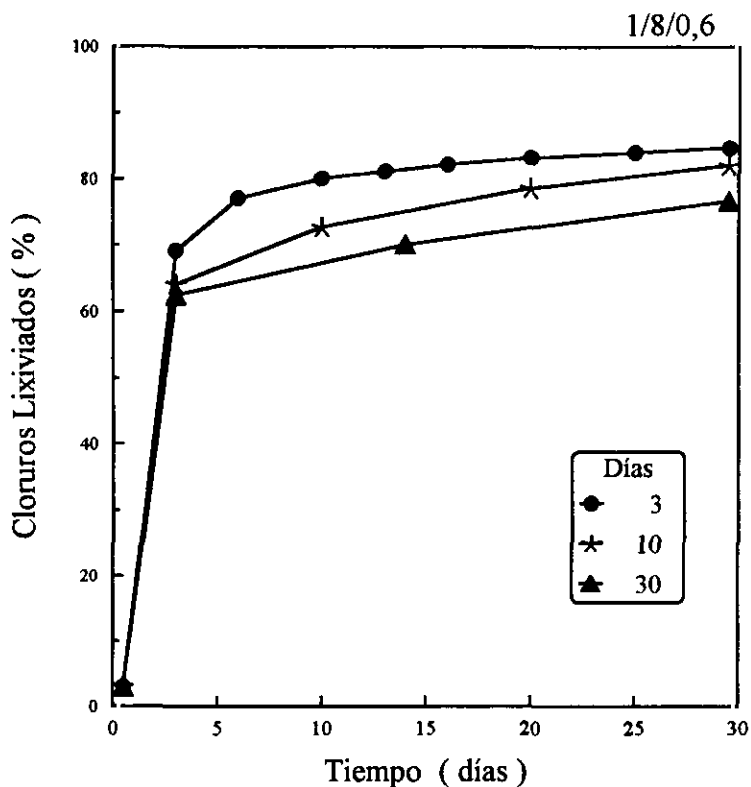


Fig. 34.- Extracción de cloruros por lixiviación en agua de Madrid, con renovación de agua cada 3 y cada 10 días y sin renovación, en el caso de un mortero de relación c/a/a = 1/8/0,6, con los cloruros que provienen del amasado en agua de mar. Duración del ensayo 30 días.

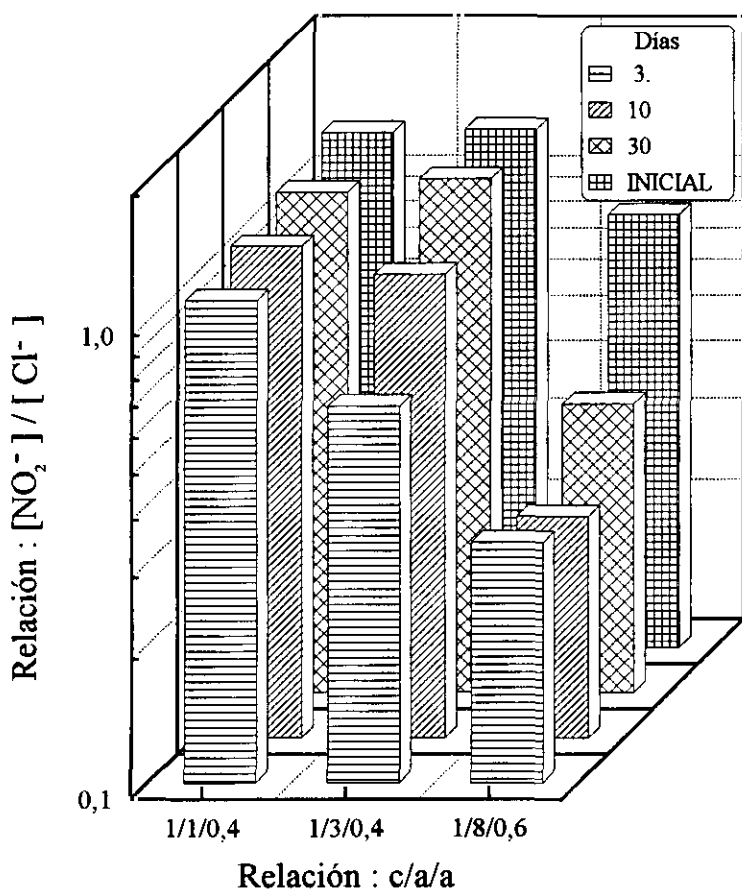


Fig. 35.- Comparación de la Relación molar $[NO_2^-] / [Cl^-]$ inicial y al final de los 30 días de ensayo, de las probetas sometidas a lixiviación con renovación del agua cada 3 y cada 10 días y sin renovación, para las tres relaciones c/a/a utilizadas.

4.1.4. PROSPECCION DE NUEVOS INHIBIDORES

En las Figs. 36 y 37 se muestran las respuestas obtenidas con el resorcinol y el floroglucinol, respectivamente, los dos inhibidores de comportamiento más satisfactorio entre los mencionados en la **Tabla 8**. Se analizan las variaciones de las i_{corr} en función de la concentración del inhibidor. Curiosamente las mayores eficacias se logran para concentraciones intermedias, del orden de 1 g/l, necesitando cierto tiempo para lograr el máximo de protección, pues al cabo de una hora apenas se detecta descenso en las i_{corr} , independientemente de la concentración utilizada. Sin embargo, al término del primer día de ensayo ya se ha alcanzado casi la máxima protección, del orden de un 95%.

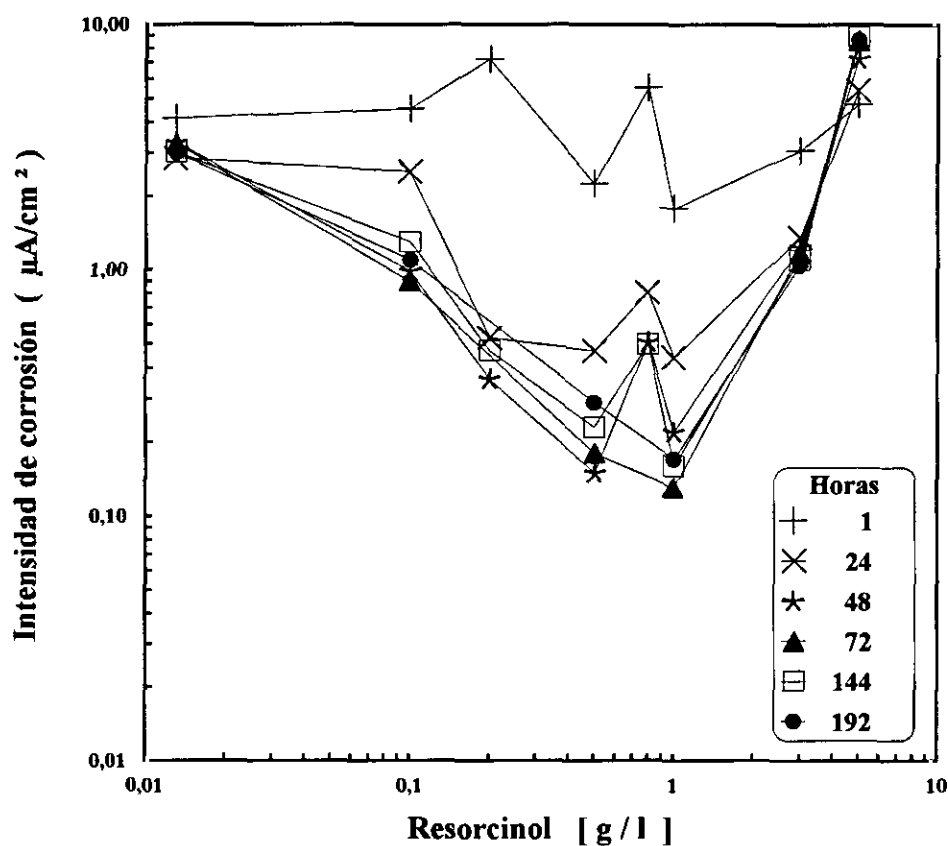


Fig. 36.- Evolución de la i_{corr} con el tiempo para el acero en soluciones saturadas de $Ca(OH)_2$, con adiciones de resorcinol.

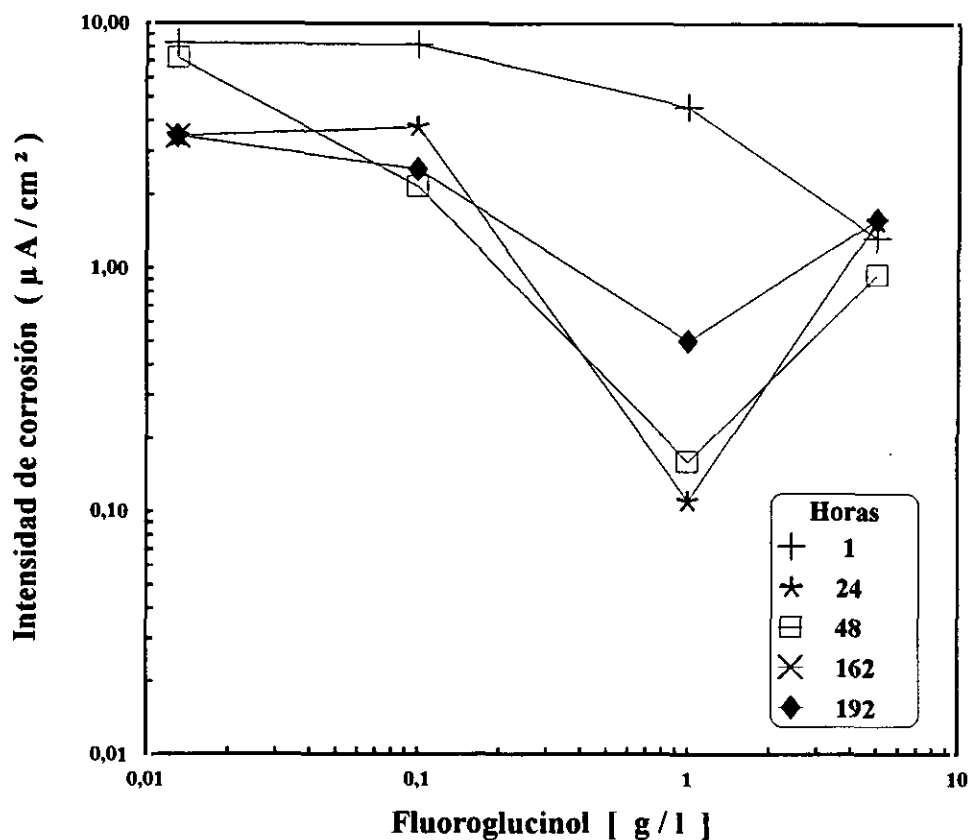


Fig. 37.- Evolución de la i_{corr} con el tiempo para el acero en soluciones saturadas de $Ca(OH)_2$, con adiciones de fluoroglucinol.

La reducida eficacia del resto de inhibidores considerados hace que se desestimen para ensayos posteriores. El resorcinol y el fluoroglucinol se ensayaron posteriormente en probetas de mortero amasadas con agua de mar, tanto sólo como en combinación con NO_2^- , ya que por su efecto sobre el E_{corr} se deduce que se trata de inhibidores catódicos (Fig. 38) y podría esperarse que mostrasen cierto sinergismo con inhibidores de carácter anódico como los nitritos.

Algunos inhibidores de probada eficacia para el acero en los circuitos de refrigeración, como los molibdatos y los derivados del ácido succínico (el rewoacor, que es un dodecilsuccinato sódico) precipitan con los iones Ca^{2+} , sin que el inhibidor que permanece en solución exhiba una eficacia cercana a la manifestada por los nitritos.

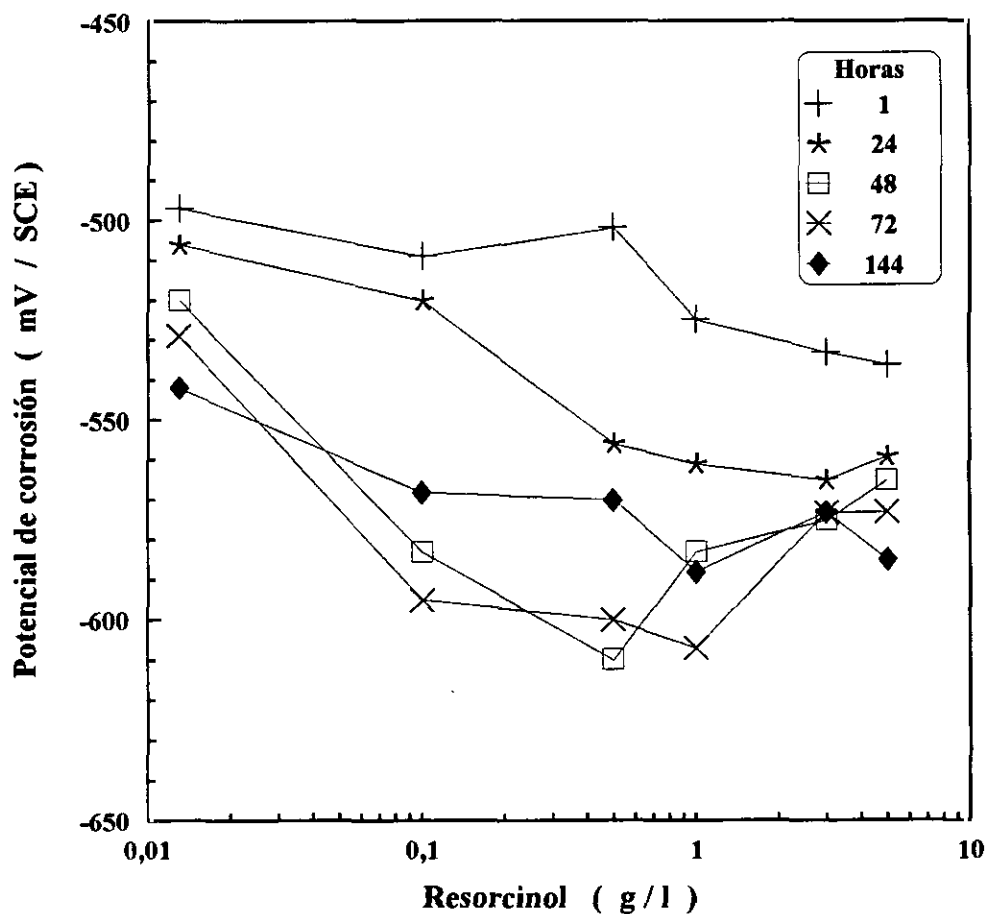


Fig. 38.- Variación del E_{corr} con el tiempo y la concentración de inhibidor en el caso del acero sumergido en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con adiciones de resorcinol.

4.2. ENSAYOS CON PROBETAS DE MORTERO

4.2.1. COMPENSACION CON NO_2^- DEL EFECTO DE LOS Cl^- DEL AGUA DE MAR

En las Figs. 39-47 se ofrece un muestrario del comportamiento de las probetas de mortero amasadas con agua de mar, en función del tiempo, de las adiciones de NaNO_2 , de las relaciones c/a y a/c y de las condiciones de exposición.

La Fig. 39 reproduce las variaciones de la i_{corr} y del E_{corr} para probetas con la relación c/a=1/3/0,4, expuestas a una atmósfera de HR=80% y con 0, 2 y 4% de NO_2^- . Puede comprobarse que las adiciones del inhibidor reducen las i_{corr} en un orden de magnitud, pero que no hay diferencias significativas entre los morteros con el 2 y el 4% de NO_2^- .

En la Fig. 40 se condensa una información similar para el caso de probetas iguales, pero sumergidas en lugar de expuestas al 80% de HR. Sigue existiendo una diferencia clara entre las probetas con y sin adiciones de NO_2^- , pero no se aprecian apenas diferencias entre los comportamientos de las probetas conservadas en unas y otras condiciones (compárense las Figs. 39 y 40).

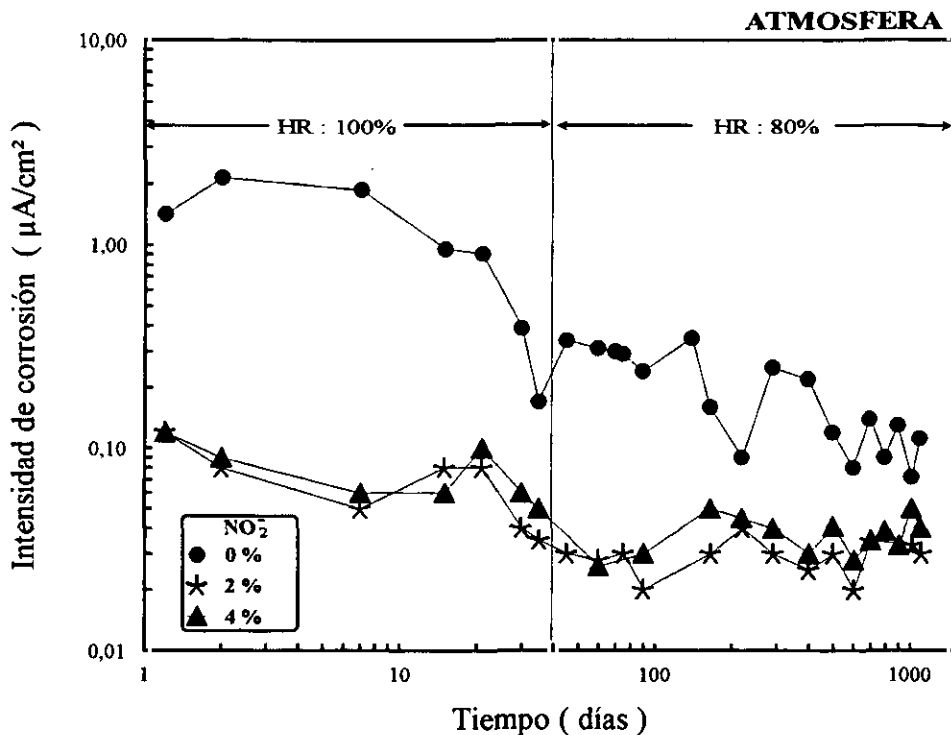


Fig. 39.- Evolución de la i_{corr} en el caso de morteros de relación c/a/a = 1/3/0,4, amasados con agua de mar, en función del contenido del contenido en nitrito y el tiempo de exposición en una atmósfera del 80% de HR.

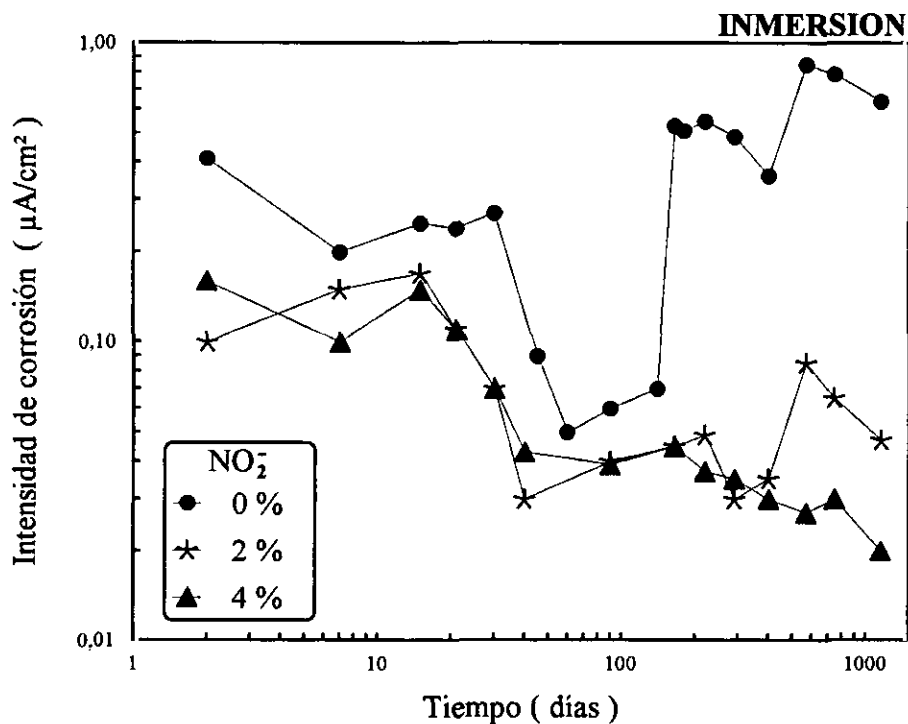


Fig. 40.- Evolución de la i_{corr} en el caso de morteros de relación c/a/a = 1/3/0,4, amasados con agua de mar, en función del contenido en nitrito y el tiempo de exposición en condiciones de inmersión total.

Si se comparan los comportamientos de probetas con la misma relación c/a y dosificación de NO_2^- , 1/3 y 2% respectivamente, pero con relaciones a/c distintas, de 0,4 y 0,6, vuelve a comprobarse que el efecto del inhibidor es preponderante sobre el de la relación a/c (Figs. 26 y 27). El 2% de NO_2^- es capaz de mantener el estado pasivo en las dos situaciones y la relación a/c pasa a tener una importancia totalmente secundaria (si los iones Cl^- penetrasen desde el exterior sería de esperar un comportamiento distinto). Puede comprobarse un descenso rápido de la velocidad de corrosión en el caso de las probetas sin inhibidor, que podría asociarse a la extracción de los cloruros libres del mortero por el agua de Madrid.

El efecto de la relación c/a puede comprobarse en la Fig. 42, donde se comparan, para probetas totalmente sumergidas (TS), los comportamientos de morteros fabricados con relaciones c/a de 1/1 y 1/3, sin inhibidor y con un 2% de NO_2^- . Nuevamente el efecto de la relación c/a, como ocurría con el de la relación a/c (Fig. 41), queda enmascarado frente al efecto mucho más llamativo del inhibidor, a pesar de la acusada dispersión de resultados que afecta a los morteros sin inhibidor.

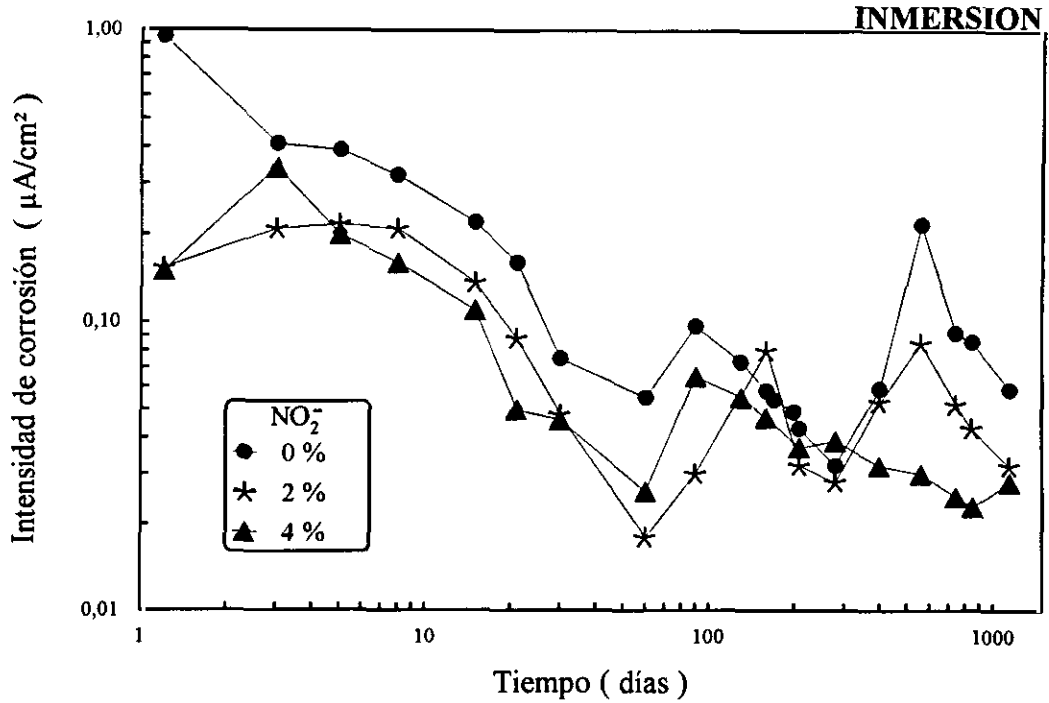


Fig. 41.- Evolución de la i_{corr} en el caso de morteros de relación c/a/a = 1/3/0,6, amasados con agua de mar, en función del contenido en nitrito y el tiempo de exposición en condiciones de inmersión total

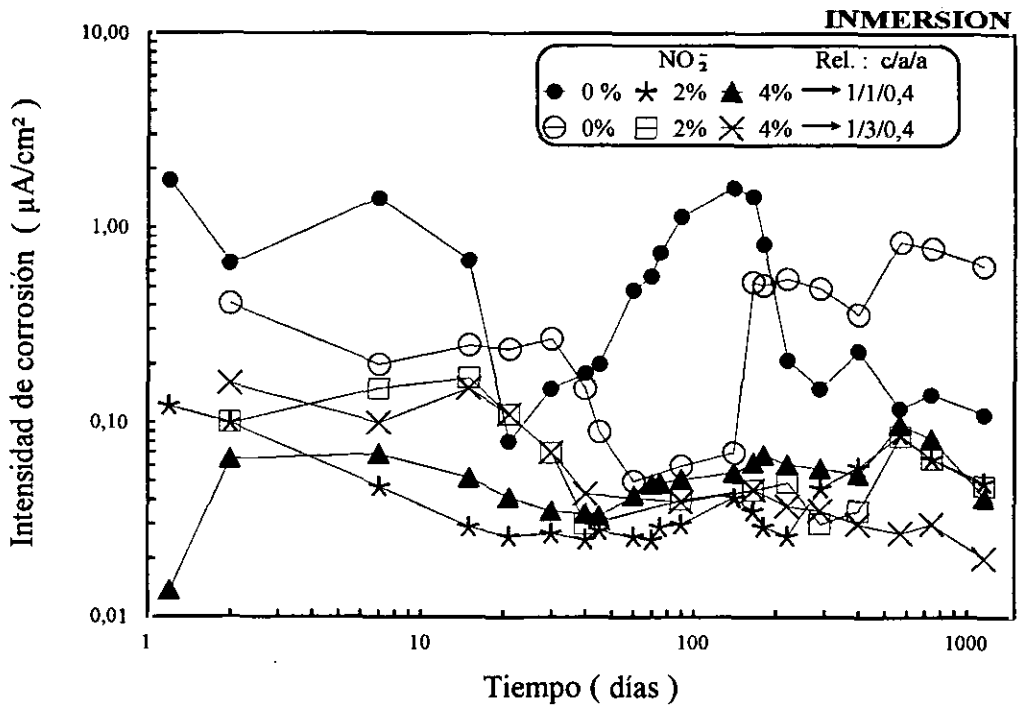


Fig. 42.- Evolución de la i_{corr} en el caso de morteros amasados con agua de mar, en función del contenido en nitrito, la relación cemento/arena y el tiempo de exposición. Condiciones de inmersión total.

Una panorámica general de la influencia de las distintas variables en la cinética de corrosión puede apreciarse en la Fig. 43, en la que se incluyen las i_{corr} , a un año y tres años de exposición, para probetas sumergidas y expuestas a una atmósfera del 80%HR y con las diferentes relaciones c/a y a/c ensayadas, tanto en el caso de morteros inhibidos con un 2%NO₂⁻ como en ausencia de inhibidor.

Puede comprobarse una gran diferencia entre las probetas con y sin inhibidor, atribuibles a la corrosión en estado activo en ausencia de nitrito y a la permanencia del estado pasivo en su presencia. La constatación de $i_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el caso de algunas probetas sin inhibidor, propias del estado pasivo, puede ser efecto de la actuación conjunta de varios factores:

- * La lixiviación de los cloruros libres del mortero, y
- * Que los cloruros del amasado con agua de mar representan una concentración cercana al umbral necesario para provocar la despasivación, que tiene lugar unas veces y otras no.

En los casos en que la arena normalizada se sustituyó por arena de playa, pudo comprobarse una mayor exigencia de agua para lograr el mismo grado de docilidad en la mezcla. Por lo que al efecto del inhibidor se refiere, es fácil apreciar que su efecto resulta aún más marcado que cuando se utiliza arena de playa como árido, ya que las i_{corr} en su ausencia son mayores que en las probetas fabricadas con la arena normalizada (Fig. 44), desapareciendo prácticamente las diferencias entre unas y otras probetas al añadir un 2% de NO₂⁻ (compárese la Fig. 44 con la Fig. 29 y Fig. 41, por ejemplo).

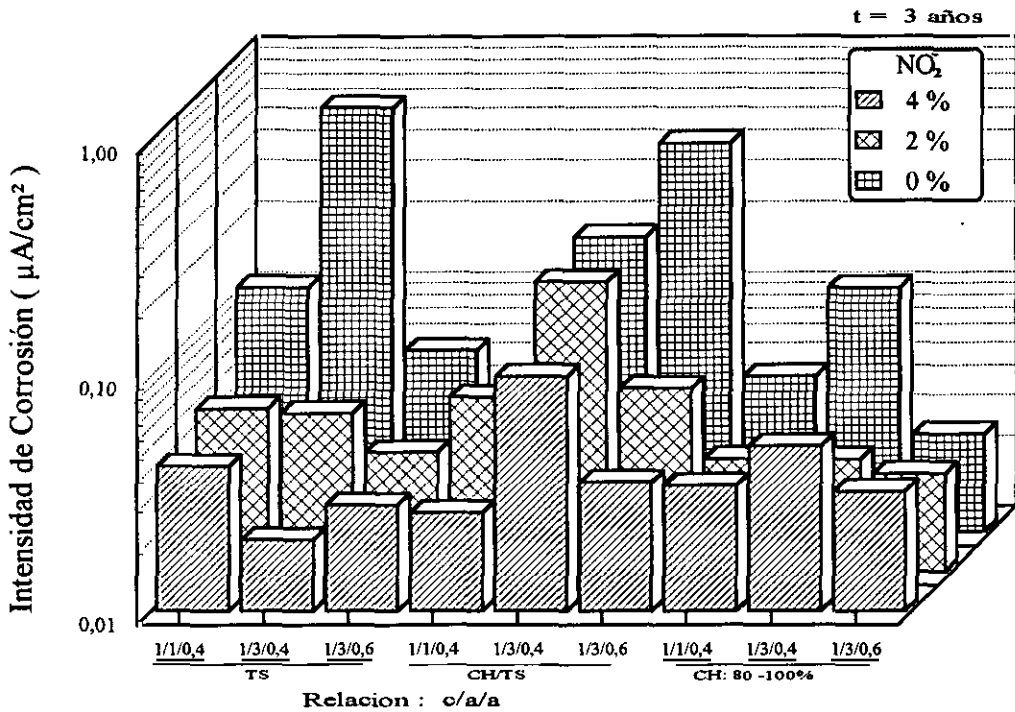
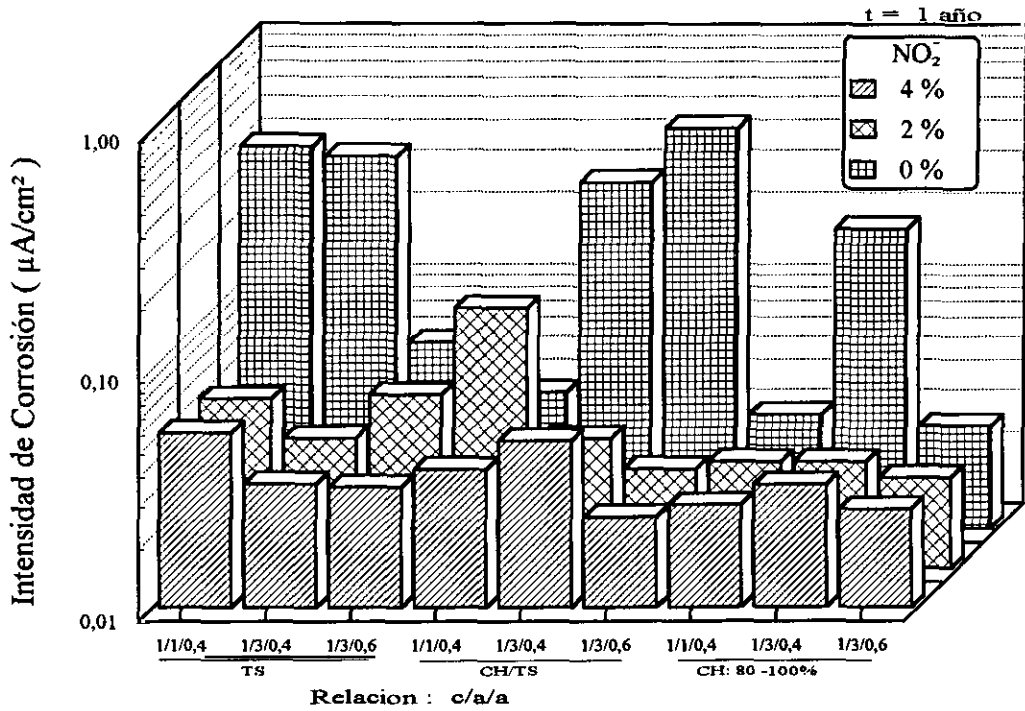


Fig. 43.- Valores de la i_{corr} al término de uno y tres años de exposición, en el caso de morteros amasados con agua de mar y expuestas a una atmósfera del 80 % de HR, en función del contenido en nitrito, y de las relaciones cemento/arena y agua/cemento.

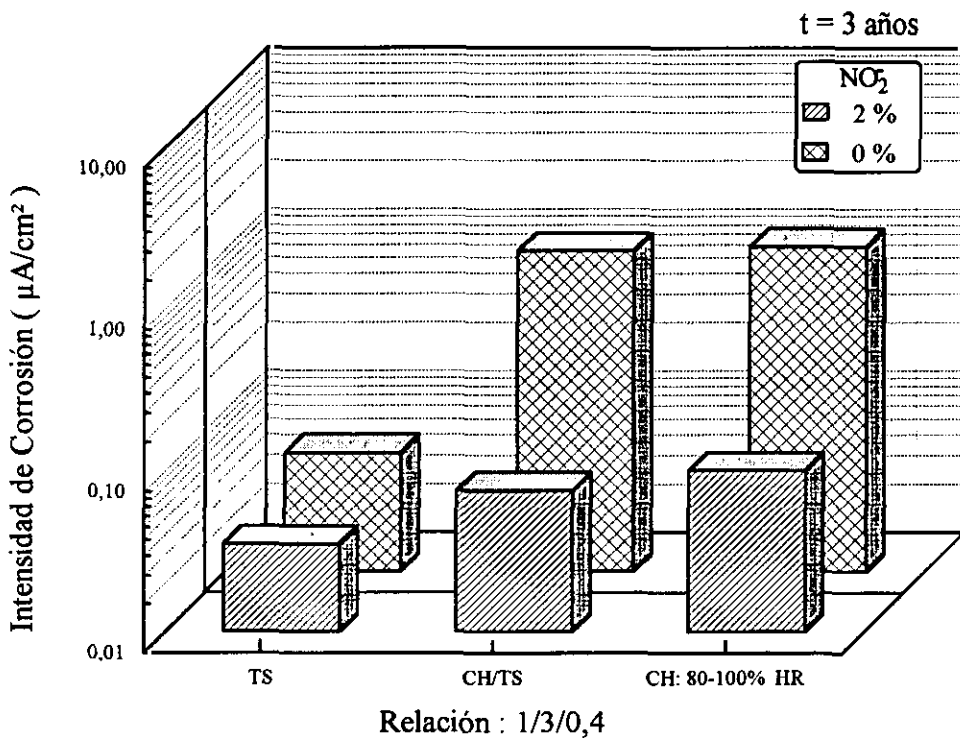
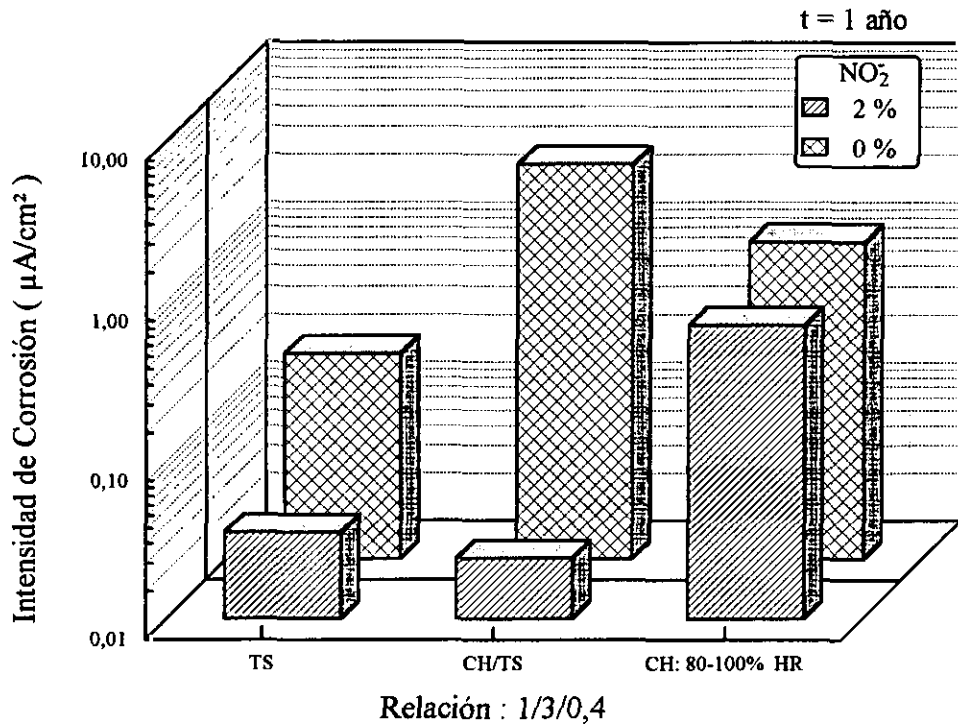


Fig. 44.- En el caso de las probetas fabricadas con agua de mar y arena de playa, las i_{corr} son mayores en ausencia de inhibidor que cuando se utiliza agua de mar y arena normalizada. El nitrito compensa también el efecto desfavorable adicional de los cloruros introducidos con la arena.

Las Figs. 45 y 46 ponen de manifiesto los cambios que se producen en la i_{corr} y en el E_{corr} al variar las condiciones de exposición. Una mayor disponibilidad de humedad se traduce, generalmente, en un mayor ataque del acero que se corroe en estado activo, mientras que en presencia del inhibidor, que preserva el estado pasivo, se atenúan mucho las variaciones en la velocidad de corrosión (Fig. 45). Sin embargo, no faltan ocasiones en que ocurre lo contrario como prueba la Fig. 46.

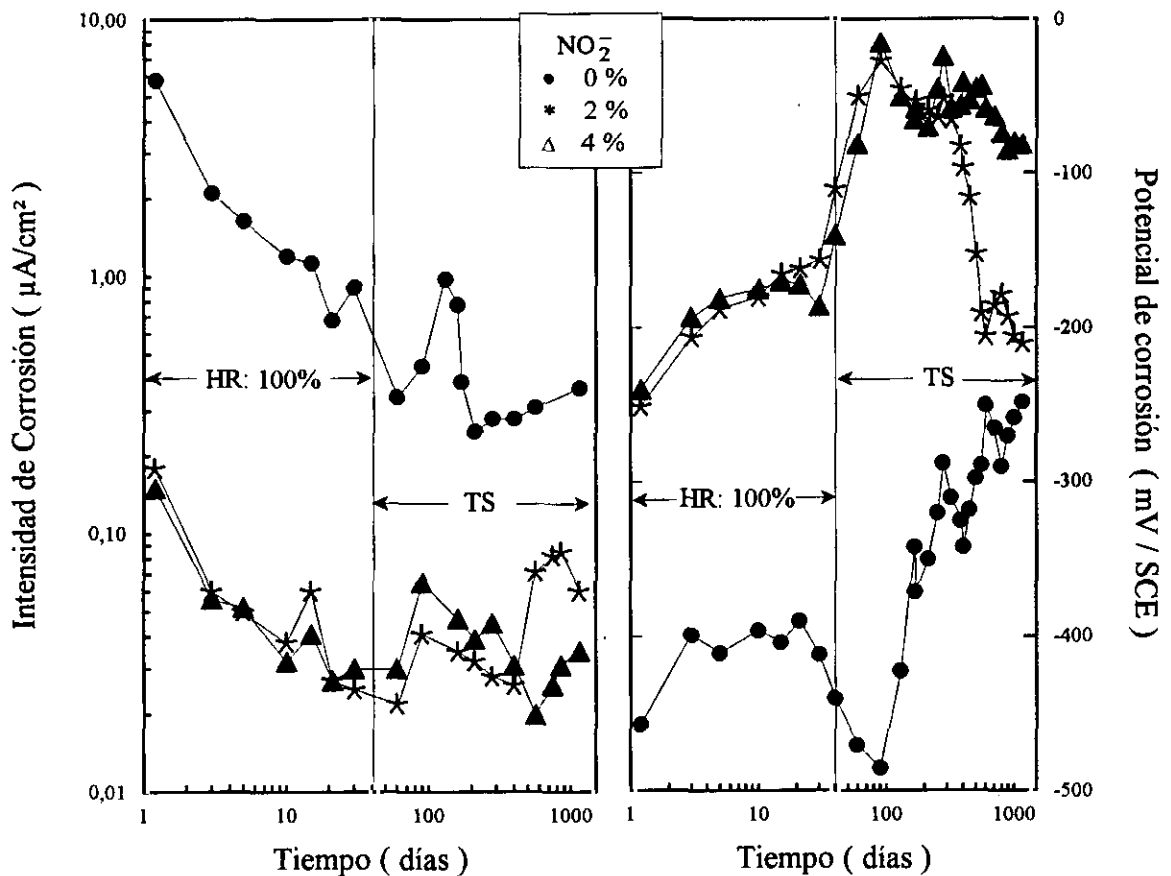


Fig. 45.- Evolución de la i_{corr} y del E_{corr} con el cambio de las condiciones de exposición, una mayor oferta de agua se traduce en una mayor corrosión de las probetas que han perdido la pasividad, pero cuando el inhibidor preserva el estado pasivo los parámetros electroquímicos apenas cambian con el grado de humedad.

Presumiblemente la extracción de cloruros libres provocada por el agua al sumergir las probetas fue suficiente para que su contenido descendiera por debajo del umbral necesario para forzar la despasivación del acero. El E_{corr} , muy negativo al comienzo de la inmersión favorecerá la repasivación de las picaduras preexistentes y el posterior ennoblecimiento de unos 300 mV es una prueba consistente de la transición actividad/pasividad. En presencia de NO_2^- el estado pasivo se mantiene desde el principio y el cambio de condiciones ambientales no se traduce en variaciones significativas de los parámetros electroquímicos.

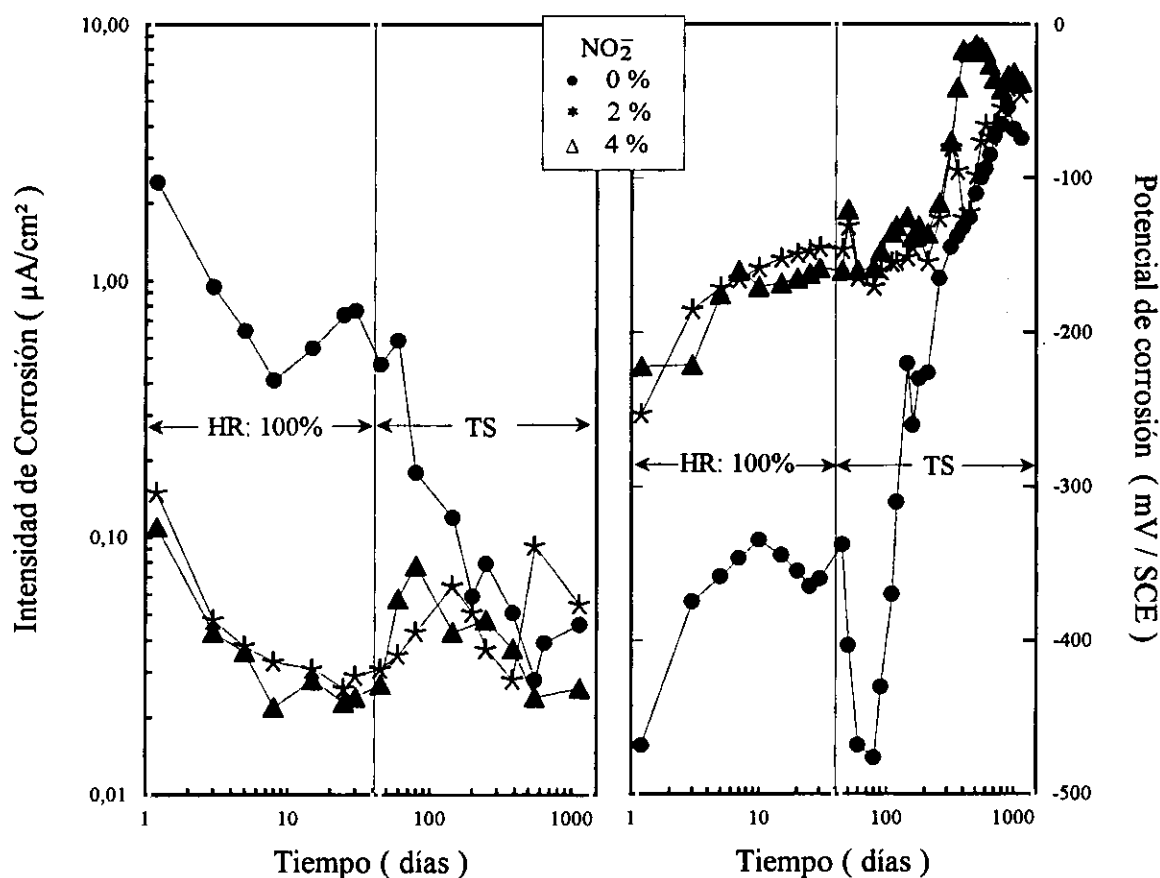


Fig. 46.- Evolución de la i_{corr} y del E_{corr} con el cambio de las condiciones de exposición. Al sumergir las probetas la lixiviación de los cloruros libres del mortero provoca, a veces la repasivación de las picaduras preexistentes, un ennoblecimiento del E_{corr} de varios centenares de milivoltios y una reducción enorme en las i_{corr} .

Las **Figs. 47 y 48**, finalmente, ofrecen los diagramas de impedancia típicos de las situaciones extremas, las probetas con las velocidades de corrosión más alta y más baja, respectivamente. En el primer caso (**Fig. 47**) se define sin ambigüedad un semicírculo en el diagrama de Nyquist, que permite estimar la resistencia de transferencia correspondiente al proceso de corrosión (el diámetro del semicírculo) y, a partir de ella, la i_{corr} por la conocida fórmula de Stern ($i_{\text{corr}} = B/R_T$); en el diagrama de Bode que representa el *log f versus log Z*, se aprecian dos rellanos a altas y bajas frecuencias para los valores de R_e (la resistencia del electrolito) y de $R_e + R_T$ (la del electrolito y la resistencia de transferencia), respectivamente; mientras que en el diagrama de Bode que representa el *log f versus θ* se definen dos zonas de control resistivo a altas y bajas frecuencias, coincidiendo con los márgenes de frecuencia en los que R_e y $R_e + R_T$ controlan la impedancia.

En cambio en el estado pasivo, para velocidades de corrosión muy pequeñas, se pone de manifiesto un control capacitivo del proceso y resulta imposible, o muy arriesgado al menos, llegar a estimaciones cinéticas cuantitativas, pues la extrapolación del arco de la **Fig. 48a** hasta cerrar un hipotético semicírculo puede conducir a errores considerables. En el diagrama de Bode de la **Fig. 48b** muestra con precisión un amplio rellano, debido al control resistivo ejercido por R_e , puesto de manifiesto en la **Fig. 48c** por ángulos de desfase próximos a cero, con una transición rápida a un control capacitivo ejercido por la capacidad de la doble capa en la interfase acero/mortero, como testimonian el tramo recto de pendiente próxima a -1 de la **figura 48a** ($Z = \frac{1}{2}\pi fC$) que permite estimar el valor de C , y los ángulos de desfase

cercanos a -90° para el mismo rango de frecuencias en la Fig. 48c. En cualquier caso la estimación de R_T para calcular una velocidad de corrosión, resulta poco segura en los sistemas pasivos a partir de los diagramas de impedancia.

El semicírculo que puede apreciarse a frecuencias elevadas, tanto en el estado activo como pasivo (Fig. 49), está asociado a las características del mortero y no al proceso de corrosión, que se define a frecuencias mucho menores.

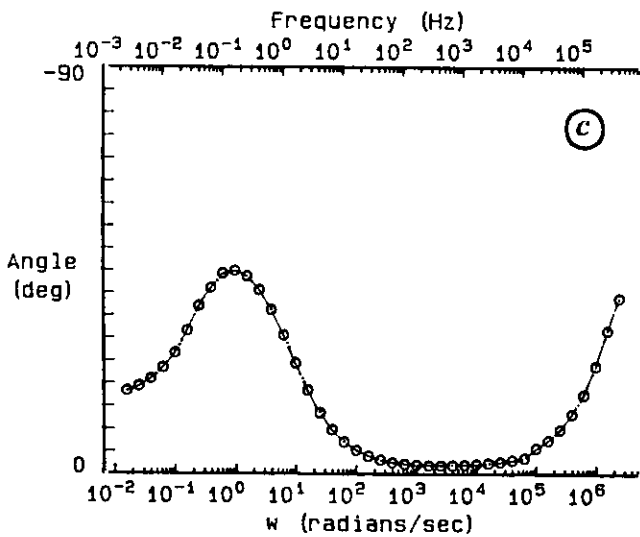
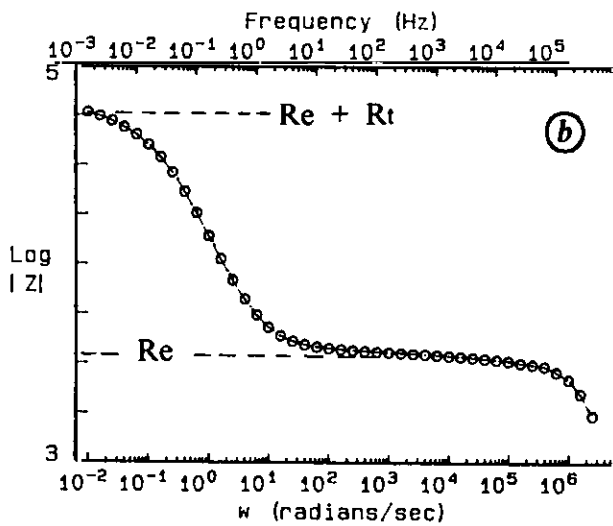
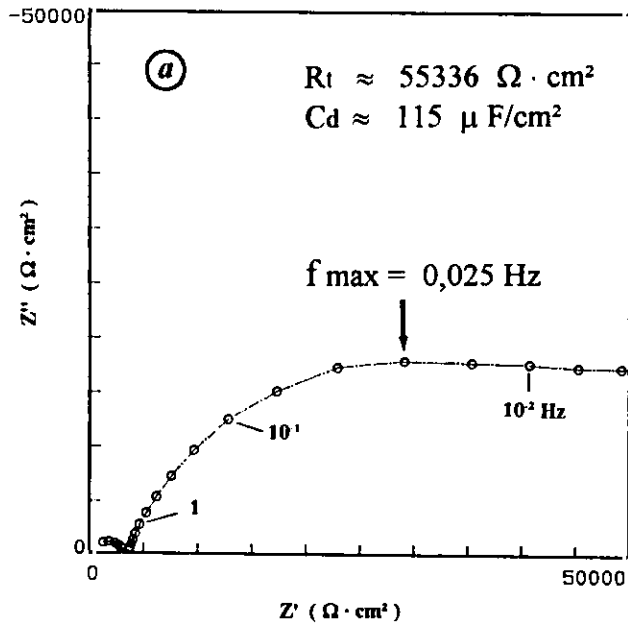


Fig. 47.- Diagramas de impedancia típicos del acero embebido en morteros con adiciones de 2%Cl. Pueden calcularse con garantía los parámetros R_e , C_d y R_T .

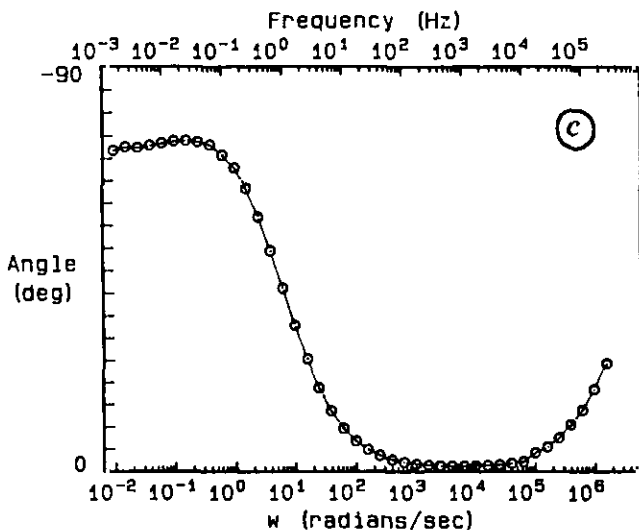
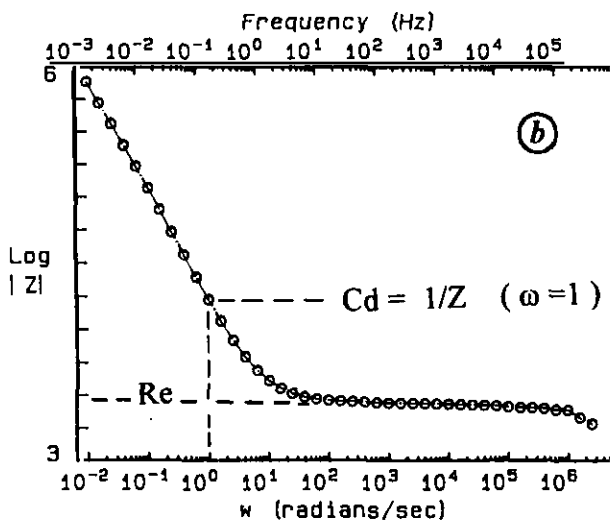
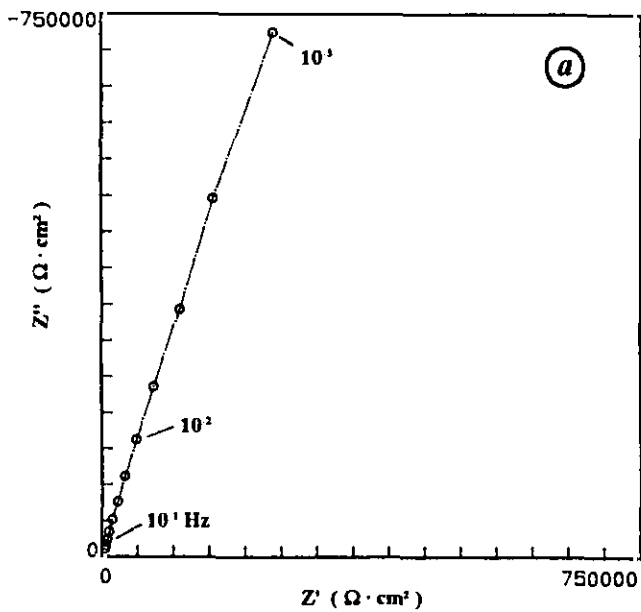


Fig. 48.- Diagramas de impedancia típicos del acero embebido en morteros con adiciones de 2%Cl+3%NO₂. Normalmente, R_c y C_d pueden calcularse con precisión, pero la estimación de R_T resulta imposible o, al menos, muy poco fiable.

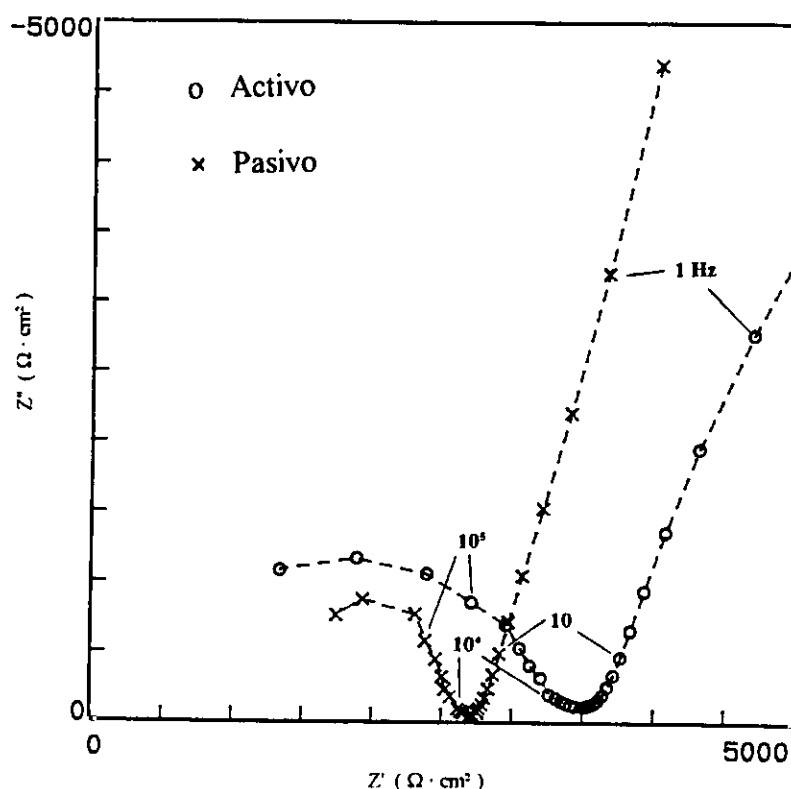


Fig. 49.- Ampliación del campo de más altas frecuencias de las figuras 47a y 49a. De acuerdo con la bibliografía, el semicírculo que se define a frecuencias elevadas está relacionado con las características del recubrimiento de mortero.

4.2.2 PERMANENCIA DEL EFECTO PROTECTOR EN CONDICIONES DE INMERSION

En exposición a la atmósfera, independientemente del grado de HR de la misma, el efecto protector del NO_2^- se mantiene a lo largo de todo el periodo de ensayos, como queda patente en las Figs. 39 y 43, por ejemplo.

La Fig. 50 trata de llamar la atención sobre un riesgo asociado con la calidad del mortero. Mientras que la relación $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^- = 1,5$ es más que suficiente para garantizar la estabilidad del estado pasivo en un mortero con una dosificación correcta en cemento, se muestra en cambio inadecuada, a veces, en las probetas de los morteros pobres, con relaciones c/a de 1/6 o 1/8, donde se activa en ocasiones un redondo mientras permanece el otro pasivo.

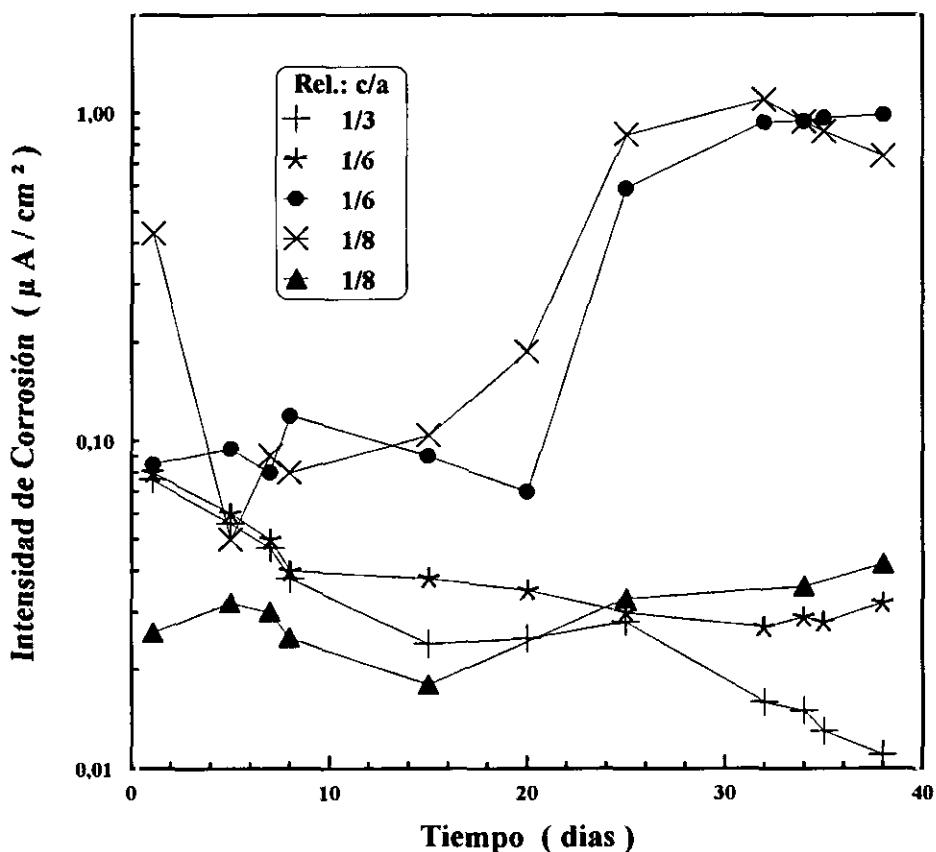


Fig. 50.- Evolución de la i_{corr} durante el curado en una atmósfera muy húmeda de morteros con un 2%Cl⁻ (añadido como CaCl₂) y un 3% NO₂⁻, en función de la relación c/a : 1/3, 1/6 y 1/8.

El mismo tipo de probetas sumergido en agua de mar artificial muestran una activación muy rápida debida a la lixiviación del inhibidor en el caso de los morteros pobres, como muestran los datos de la Fig. 51. En cambio, cuando disminuye la permeabilidad, debido a la utilización de mayores relaciones c/a, la activación no se produce o requiere un tiempo que supera a la duración del ensayo, tal como prueban los datos correspondientes a la relación $c/a = 1/3$ de la misma Fig. 51. Esto realza la importancia de la calidad de los hormigones y del espesor del recubrimiento en las aplicaciones marinas. Téngase presente que el espesor del recubrimiento utilizado en esta investigación es muy pequeño, de tan sólo 0,5 - 0,7 cm. Las probetas, a las que no se les había extraído los cloruros previamente (mantenidas en cámara húmeda, CH), superan los 100 días de inmersión sin que se haya producido aún la activación.

Durante la exposición en cámara de niebla salina el tiempo de activación depende mucho de que la probeta haya sido previamente lixiviada en agua o no, como puede apreciarse en la Fig. 52. Lo que confirma el elevado riesgo de pérdida de inhibidor en condiciones de inmersión. Cuando el inhibidor no ha sido lixiviado contrarresta el efecto de los cloruros que van penetrando y se retarda el momento de la activación hasta que la relación $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$ disminuye por debajo del umbral necesario para mantener la pasividad. De acuerdo con los análisis de nitritos, el inhibidor se ha extraído igualmente del mortero con relación $c/a=1/3$ que de aquellos con relaciones de $1/6$ o de $1/8$, sin embargo el acero embebido en el mortero de mayor dosificación no se ha activado todavía, en este caso porque la reducida permeabilidad del mismo retrasa la llegada por difusión de los cloruros hasta el nivel de la superficie del

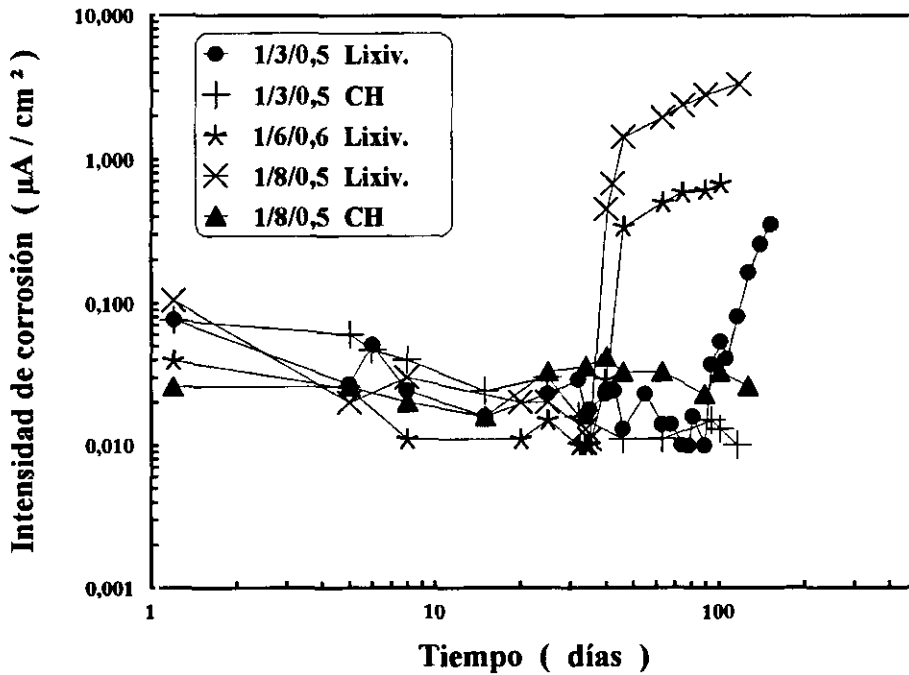


Fig. 51.- La elevada permeabilidad de los morteros pobres hace que el efecto de la lixiviación del nitrito se manifieste en una activación muy rápida del acero.

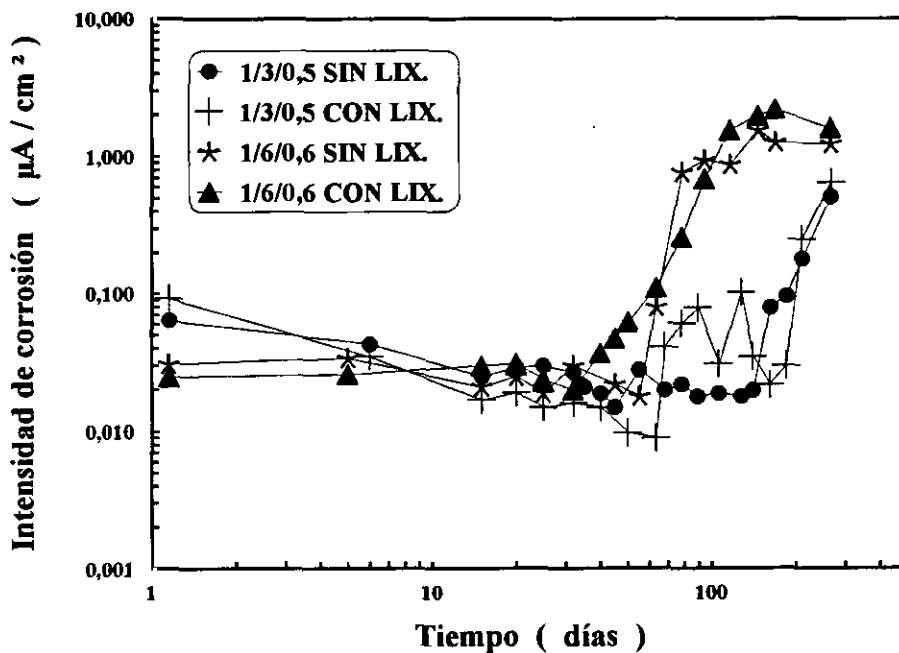


Fig. 52.- La lixiviación previa de los nitritos y la disminución de la relación c/a reducen muy significativamente el periodo de activación durante la exposición en cámara de niebla salina.

La velocidad de corrosión final en el estado activo no depende mucho de la dosificación del mortero ni del tipo de medio ambiente, supuesto que hay suficiente disponibilidad de oxígeno y de electrólito. En las condiciones más desfavorables se llega a i_{corr} del orden de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 53).

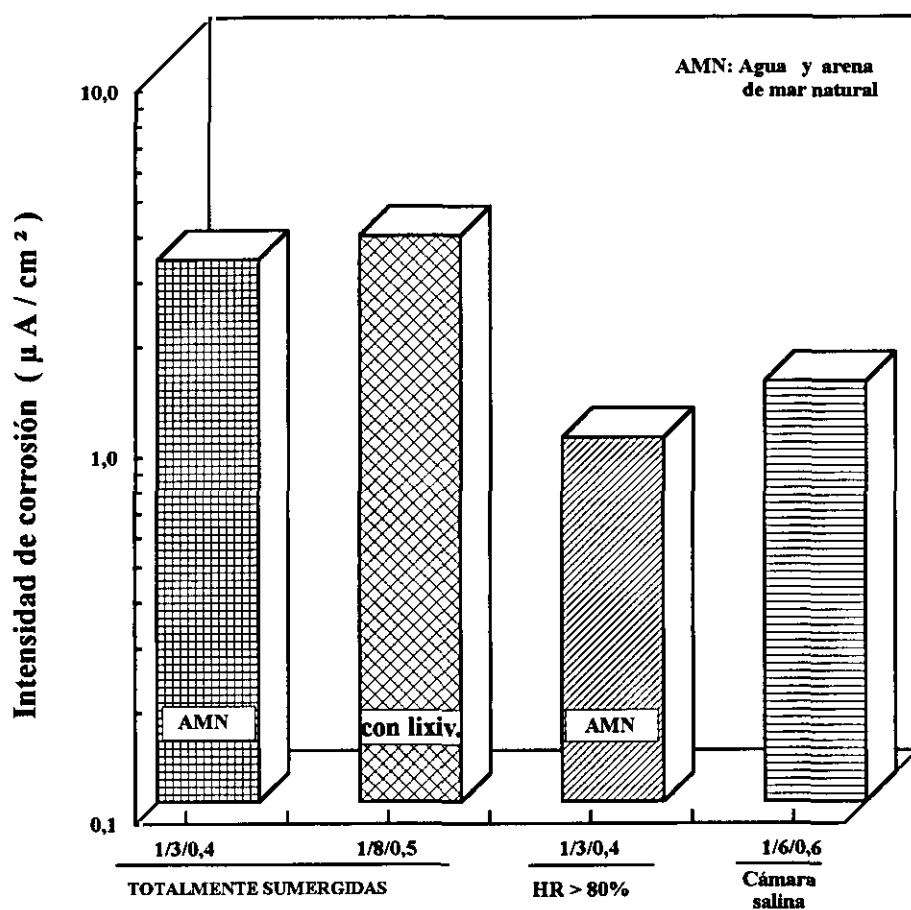


Fig. 53.- Comparación de las i_{corr} a las que se llega, una vez producida la activación, en distintos medios y en morteros con diferentes características

4.2.3. BUSQUEDA DE INHIBIDORES ALTERNATIVOS

En la Fig. 54 se resumen las respuestas de gran parte de las sustancias inhibidoras relacionadas en la tabla 12. Ni el cromato, ni la urotropina ni el ZnO, bien sólo o combinado con el PO_4^{2-} , dan resultados medianamente satisfactorios, reduciendo las i_{corr} por un factor de 3-4 en el mejor de los casos. Sólomente el 6% de PO_4^{2-} o de gluconato proporcionan eficacias inhibidoras $\geq 60\%$. Para tratar de conseguir mayor claridad en el análisis de estos resultados, estos 2 inhibidores, los únicos que conducen a resultados dignos de ser tomados en consideración, se contrastan en la Fig. 55 con la respuesta obtenida en ausencia de inhibidor.

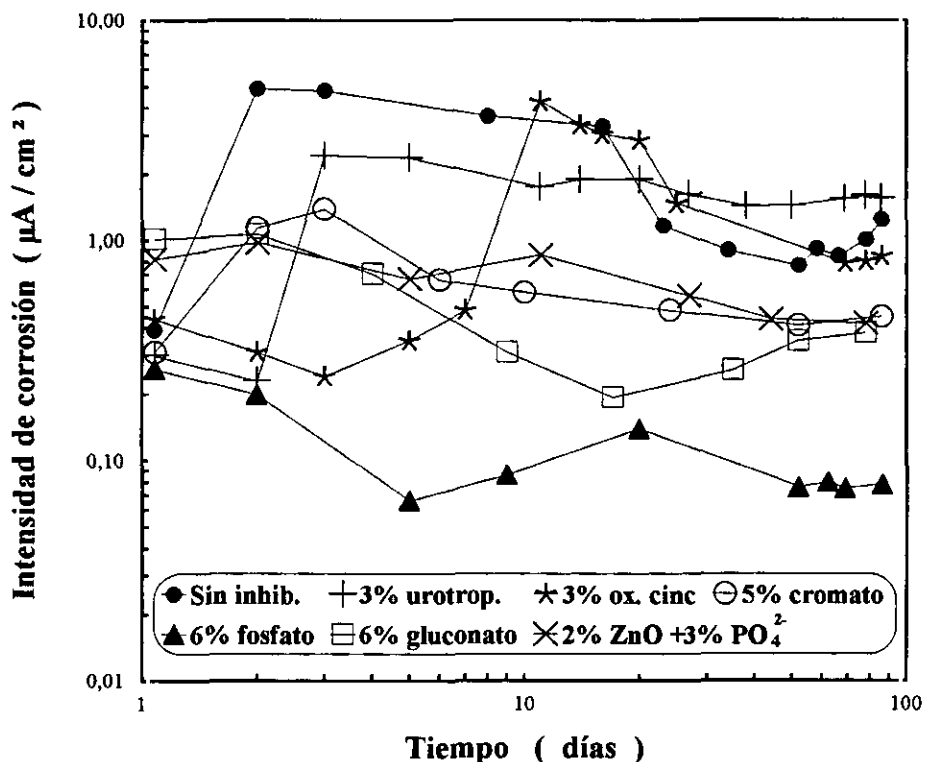


Fig. 54.- Comparación de las respuestas de diferentes inhibidores de corrosión, ensayados en un mortero de relaciones $c/a/a=1/3/0,5$, expuesto a atmósferas muy húmedas.

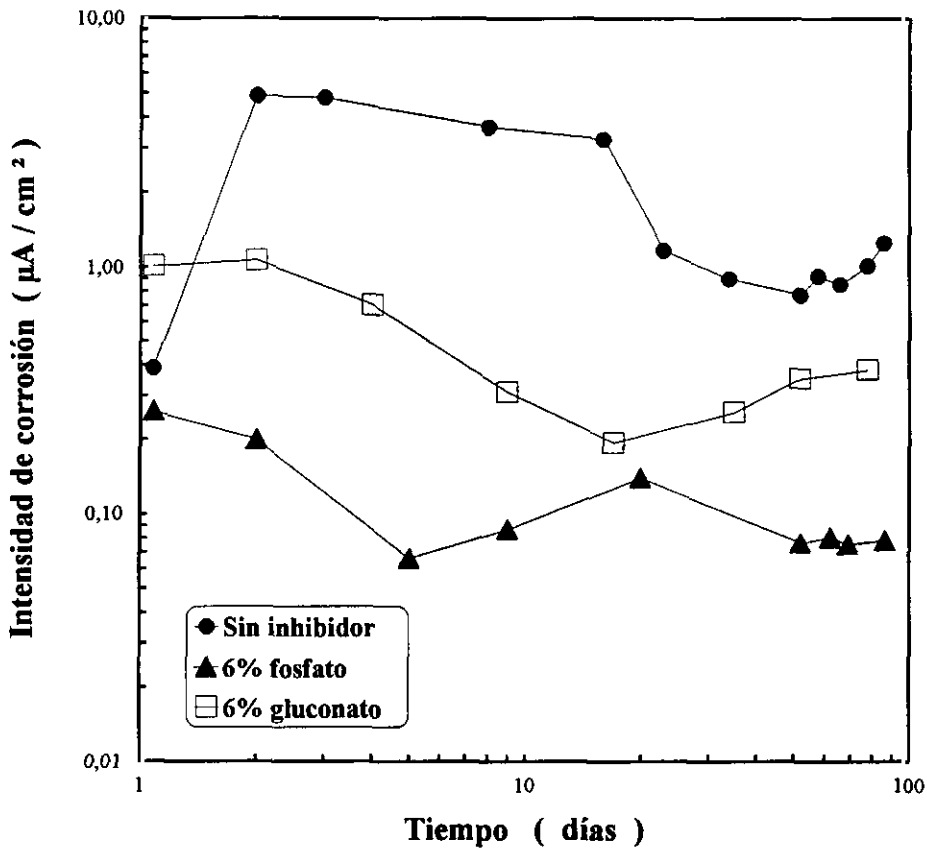


Fig. 55.- *Contraste de las respuestas obtenidas sin inhibidor y con el gluconato o el ión PO_4^- , los únicos inhibidores que, a excepción de los nitritos, reducen sustancialmente la corrosión de las armaduras.*

Una panorámica general de los resultados a los 100 días de exposición, en atmósferas de HR muy elevada, se ofrece en la Fig. 56 para todas las sustancias ensayadas en mortero como alternativa del ión NO_2^- . Puede comprobarse que la eficacia protectora del nitrito es muy superior a la de cualquiera de los inhibidores considerados, tanto para contaminaciones del 2% como del 1% Cl^- , seguido con una menor eficacia por el PO_4^- y mucho menor aún por el gluconato. Incluso el resorcinol y fluoroglucinol, que en soluciones saturadas de $Ca(OH)_2$

contaminadas con Cl^- mostraban un comportamiento potencialmente óptimo, han reducido enormemente su capacidad protectora en los ensayos con probetas de mortero, hasta el punto de perder su interés. En morteros sin cloruros (fila primera) los inhibidores no cambian prácticamente la cinética de corrosión, que es tan lenta, por otra parte, que resulta innecesaria la aplicación de ningún método de protección.

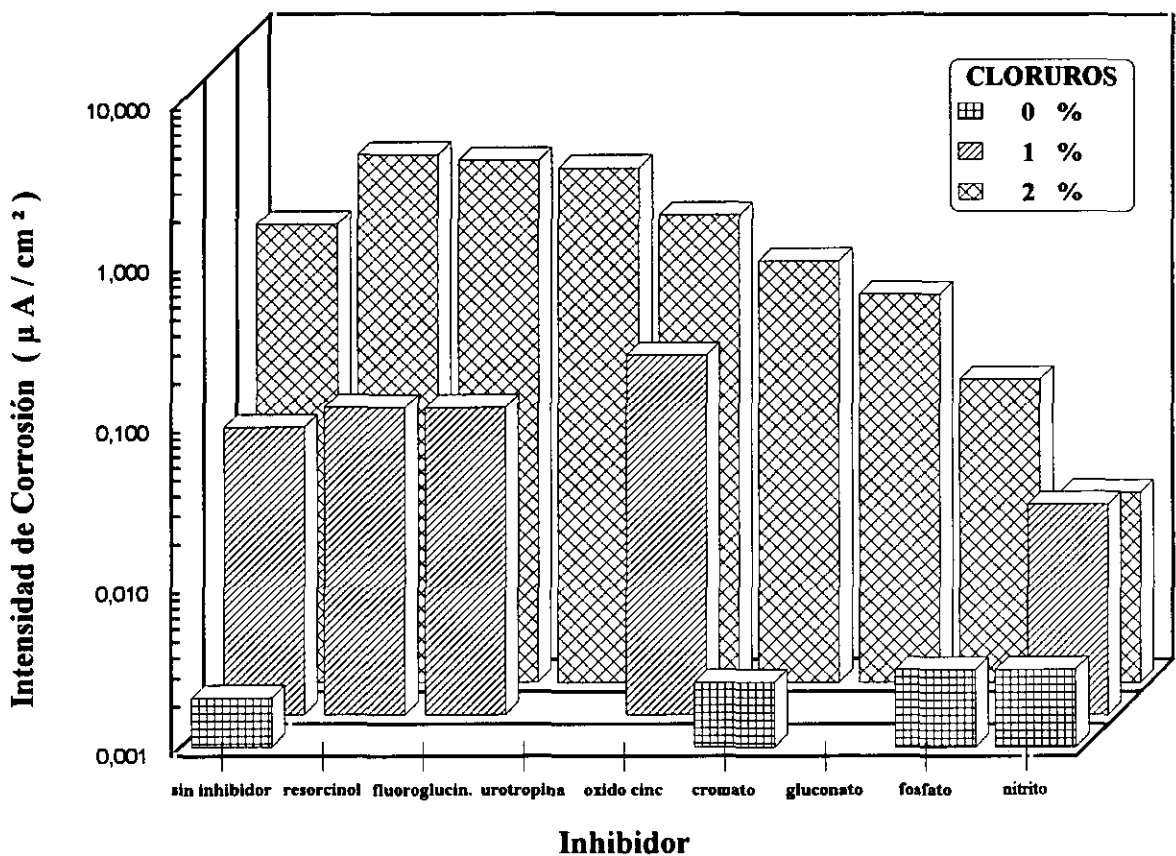


Fig. 56.- Panorámica general de las respuestas de los inhibidores ensayados como posibles alternativas a los nitritos a los 100 días de exposición.

La Fig. 57 reúne las eficacias de los 4 inhibidores más satisfactorios de entre los considerados en la figura anterior, calculadas al término de 100 días de ensayo, con respecto a las probetas de mortero con el mismo contenido de cloruros pero sin inhibidor. Si se exceptúa el NO_2^- , cuya eficacia se sitúa en el 98%, aproximadamente, sólo el PO_4^- se acerca al 90% y para una concentración triple que la del NO_2^- , ya a larga distancia se sitúan el gluconato (eficacia=62%) y el CrO_4^- (40%), cuya utilización, además, tiene el grave inconveniente añadido de su toxicidad. Los resultados son ciertamente decepcionantes en este aspecto parcial, si bien en concordancia con la realidad de que, entre los numerosos inhibidores sugeridos para proteger las armaduras contra la corrosión, sólo los nitritos hayan encontrado, por el momento, difusión industrial.

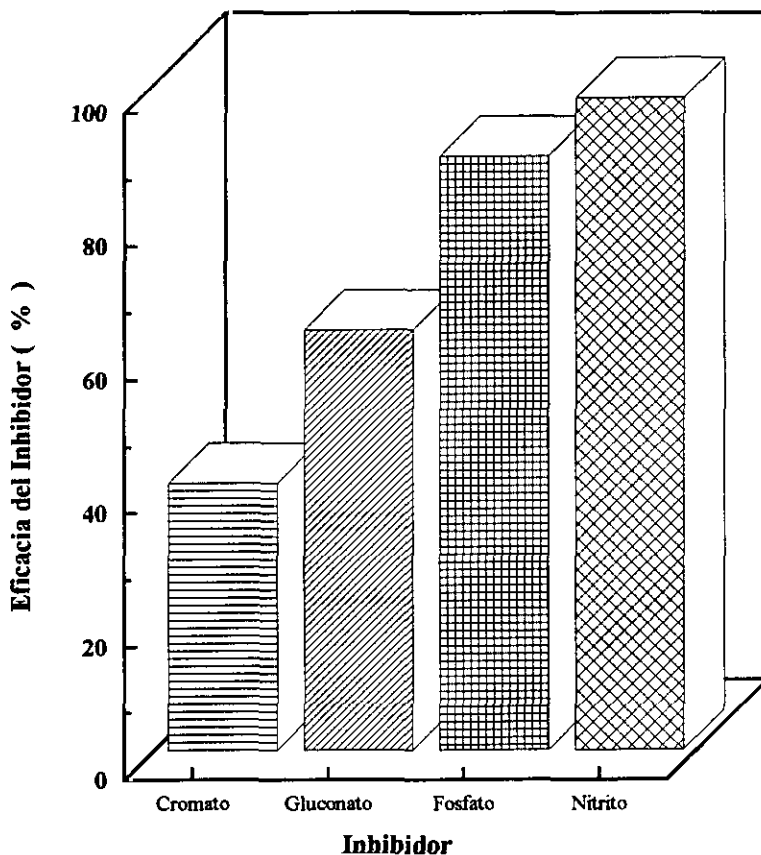


Fig. 57.- Comparación de la eficacia de los inhibidores ensayados, al término de 3 meses de exposición a las mismas condiciones, atmósfera con HR cercanas a la saturación.

La serie de fotografías de las Figs. 58-62 permite apreciar visualmente aspectos de las armaduras, al término del ensayo, en perfecta concordancia con las predicciones que podrían derivarse de las medidas electroquímicas sin necesidad de romper las probetas.

La Fig. 58 muestra que el ataque en un mortero con 2% de Cl^- afecta a un porcentaje considerable de la superficie pero muy inferior al 100%.

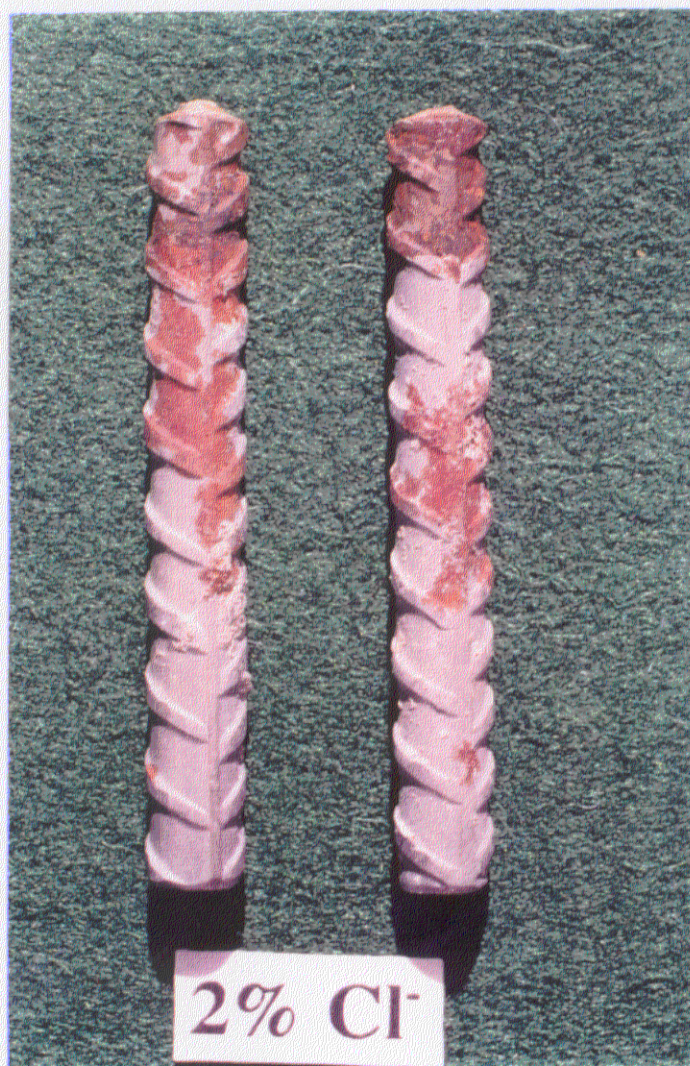


Fig. 58.- Aspecto de los redondos embebidos en un mortero con un 2% de Cl^- al término del ensayo.



Fig.59.- Aspecto de los redondos embebidos en un mortero con 2% de Cl^- y 3% de NO_2^- al término del ensayo. El NO_2^- mantiene el estado pasivo y éste excluye prácticamente la corrosión.

El impecable aspecto de los redondos de la Fig. 59, sin el más mínimo síntoma de corrosión después de meses en un mortero con cloruros, es una convincente demostración de la gran eficacia del NO_2^- como inhibidor de las armaduras.

Las Figs. 60 y 61, por contraste con la Fig. 59, pueden servir para ilustrar la decepción experimentada con el comportamiento del resorcinol y fluoroglucinol en mortero, después de una respuesta mucho más positiva en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Fig. 60.- Aspecto de los redondos embebidos en un mortero con 2% de Cl⁻ + 1% resorcinol al término del ensayo. Es evidente la pérdida del estado pasivo.

La Fig . 62 muestra un aspecto sin huellas de corrosión en toda la superficie expuesta al mortero, algo realmente interesante; únicamente aparecen síntomas de corrosión en el extremo del redondo pintado con una resina epoxi, para proteger la conexión con el exterior, que se hacía mediante un cable soldado de cobre. El ZnO, de acuerdo con la figura, parece haber inhibido perfectamente la interfase acero/mortero, con un pH en torno a 13, pero, a diferencia del NO₂⁻ (Fig. 58), se ha mostrado ineficaz para evitar la corrosión en el resquicio entre la resina y la superficie del acero donde, previsiblemente, el pH es muy inferior a 13.



Fig. 61.- Aspecto de los redondos embebidos en un mortero con 2%Cl⁻ + 1% fluoroglucinol al término del ensayo.

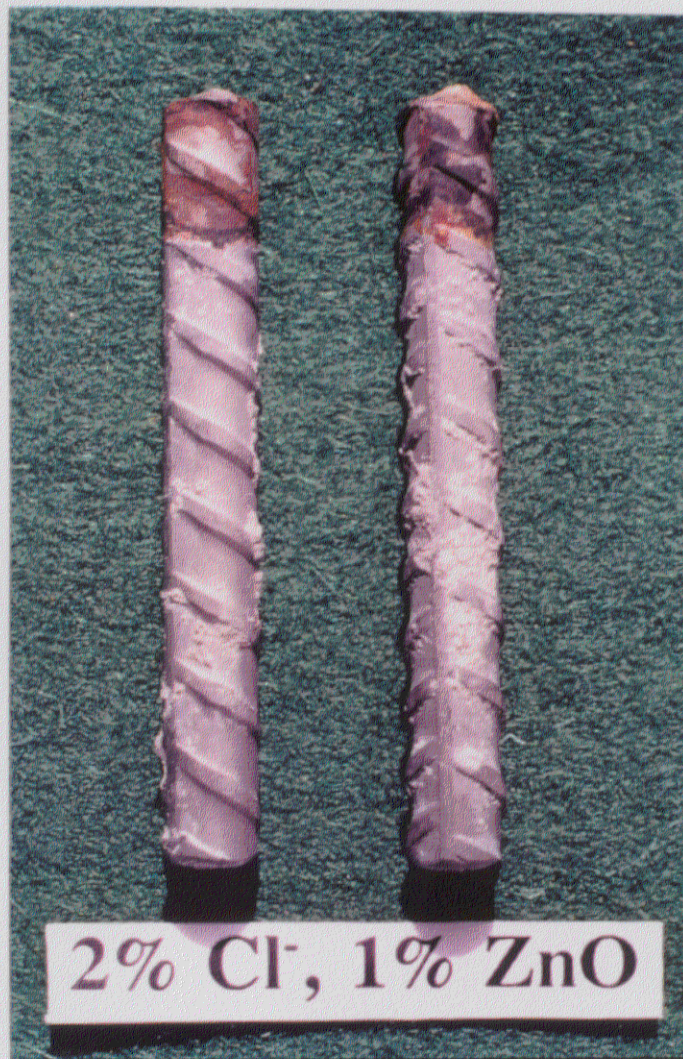


Fig. 62.- Aspecto de los redondos embebidos en un mortero con 2%Cl⁻ + 1% ZnO al término del ensayo. El ZnO ha eliminado la corrosión en las superficies libres, pero no en las ocluidas bajo la resina epoxi, que pretendía enmascarar la soldadura con el alambre de cobre.

4.2.4. PROTECCION DE SUPERFICIES PRECORROIDAS

Los resultados de las Figs. 63 y 64 ofrecen pruebas convincentes de la gran importancia que el grado de corrosión superficial ejerce sobre la pasivación de las armaduras. Se han sometido a estudio armaduras limpias (recién decapadas) y con 253, 239 y 116 g/m² de productos de corrosión formados por exposición al agua de mar, con contaminaciones respectivas en Cl⁻ de 3,31, 2,58 y 1,61 g/m². Las superficies limpias se pasivan de forma rápida, por efecto del elevado pH del mortero (Fig. 63), mientras que después de cerca de 100 días las armaduras con los grados de precorrosión más altos siguen exhibiendo i_{corr} del orden de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando que al menos parte de su superficie no ha alcanzado el estado pasivo. Las armaduras con el grado menor de corrosión soportan i_{corr} sensiblemente menores, pero mucho más elevadas que las armaduras en las que se eliminaron los productos de corrosión por decapado, previamente a la fabricación de las probetas de mortero. El hecho de que se haya añadido o no nitritos en el momento del amasado no cambia sustancialmente el comportamiento, salvo en el caso de las muestras con menor grado de corrosión previa, a las que la adición de un 1% NO₂⁻ ha sido capaz de pasivarlas (Fig. 64). La cantidad de NO₂⁻ añadida es suficiente, en todos los casos, para conseguir una relación NO₂⁻/Cl⁻ muy superior a la previamente determinada como umbral para garantizar la permanencia de la pasividad con superficies limpias. Al aumentar el grado de precorrosión la velocidad de ataque permanece en valores del orden de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, al término de dos años de exposición, independientemente de que se haya añadido o no inhibidor, muy elevados para el sistema acero/hormigón.

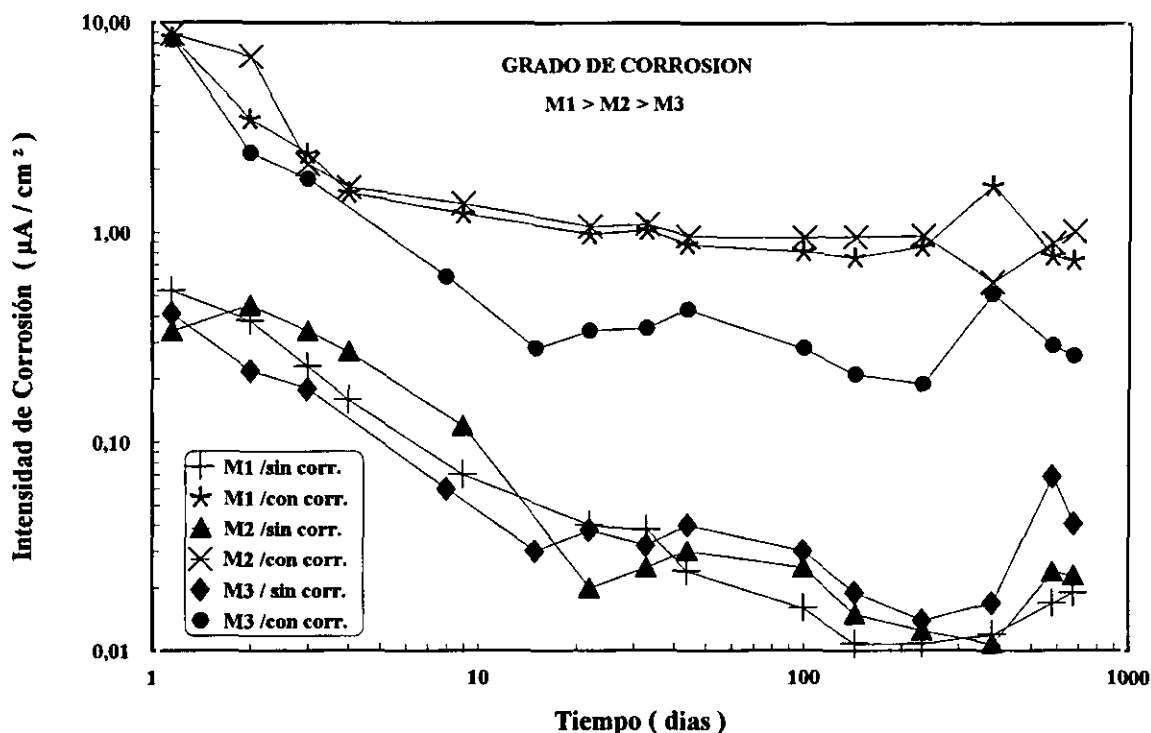


Fig. 63.- Efecto del grado de corrosión sobre el tiempo requerido para el establecimiento del estado pasivo a raíz de la fabricación de las probetas de mortero, sin adición de inhibidor.

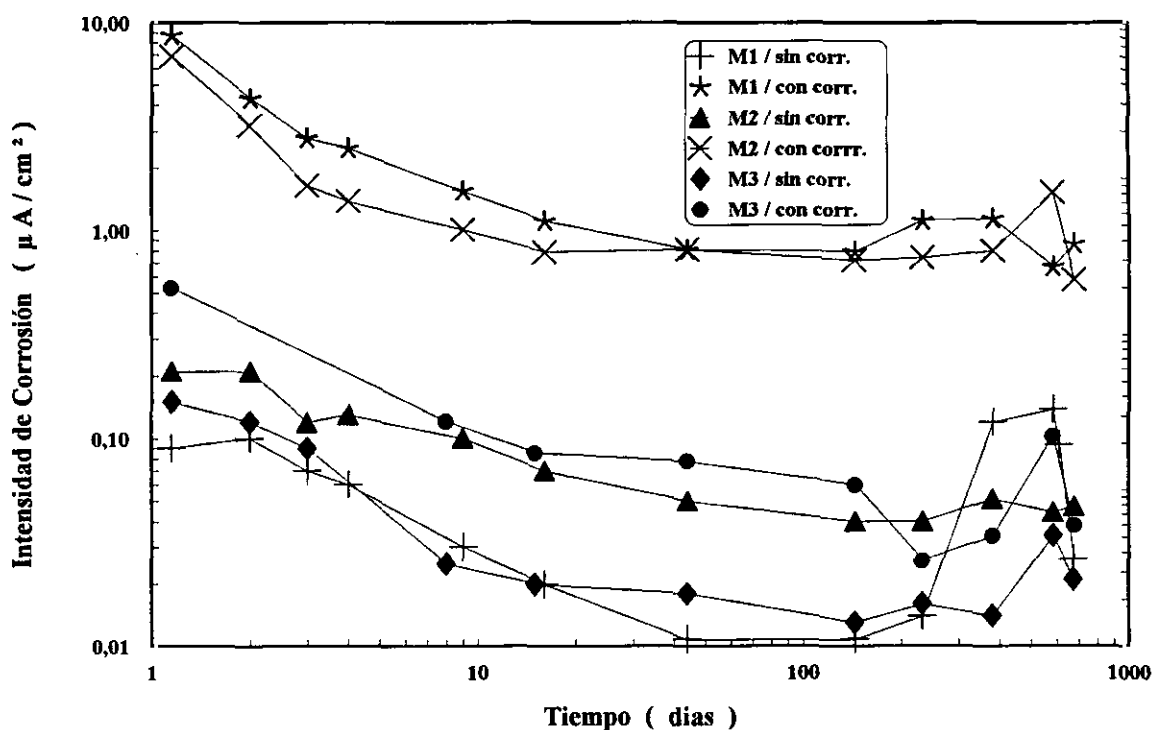


Fig. 64.- Efecto del grado de corrosión sobre el tiempo requerido para el establecimiento del estado pasivo a raíz de la fabricación de las probetas de mortero, con adición de un 1% NO_2 .

Cuando se produce la pasivación hay un descenso continuado de la i_{corr} , al menos durante los primeros 200 días de ensayo, mientras que en las superficies muy precorroídas parece que se llega a un estado casi estacionario una vez transcurridas las primeras cien horas. En las Figs . 65 y 66, que incluyen los resultados a 1, 8, 30, 150, 350 y 720 días, para morteros con y sin adiciones de inhibidor, se aprecian con claridad estos hechos:

- * Una respuesta totalmente diferente de las superficies libres y corroídas, tanto en presencia de NO_2^- como en su ausencia.
- * La rápida estabilización de las i_{corr} en las superficies precorroídas, salvo en presencia de NO_2^- para grados de corrosión bajos.
- * Que en el término de 1 semana las intensidades de corrosión descienden en las superficies limpias por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ revelando que ya se ha logrado una pasivación eficaz, que se perfecciona, no obstante, hasta llegar a valores de la i_{corr} cercanos a $0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

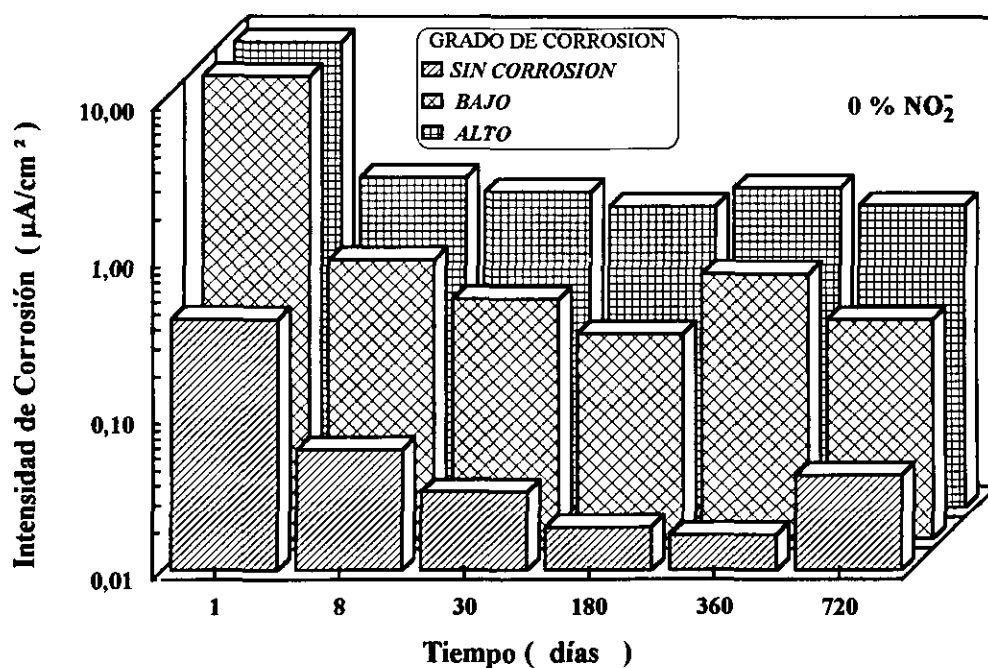


Fig. 65.- Comparación de las i_{corr} iniciales con las estimadas al término de periodos de exposición de 8, 30, 150, 360 y 720 días, en el caso de morteros sin adiciones de NO₂⁻.

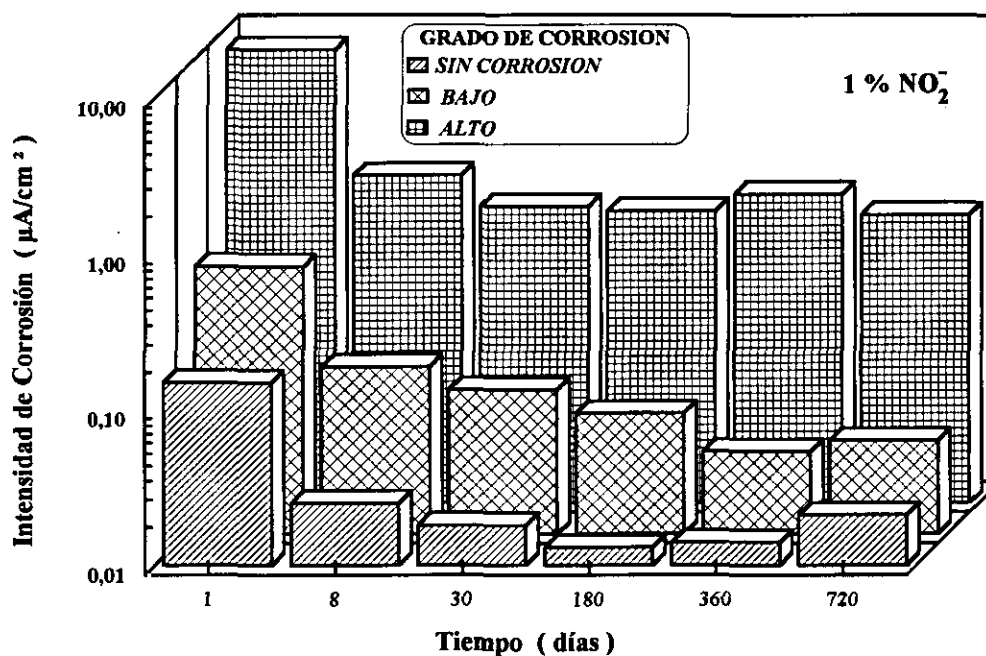


Fig. 66.- Comparación de las i_{corr} iniciales con las estimadas al término de periodos de exposición de 8, 30, 150, 360 y 720 días, en el caso de morteros con adición de un 1% NO₂⁻.

Si el inhibidor añadido en el amasado no es capaz de pasivar superficies fuertemente corroídas, menos probable parece que la penetración del inhibidor desde el exterior, por riego con soluciones inhibidoras o por inmersión en las mismas, sea capaz de reducir la tasa de corrosión en proporción suficiente para que resulte rentable su utilización práctica. La Fig. 67, que reproduce el comportamiento de probetas de mortero con electrodos activos, a partir del momento en que se sumergen en soluciones con una elevada concentración de NO_2^- , confirman estas previsiones. Después de meses de inmersión la velocidad de corrosión continua siendo alta.

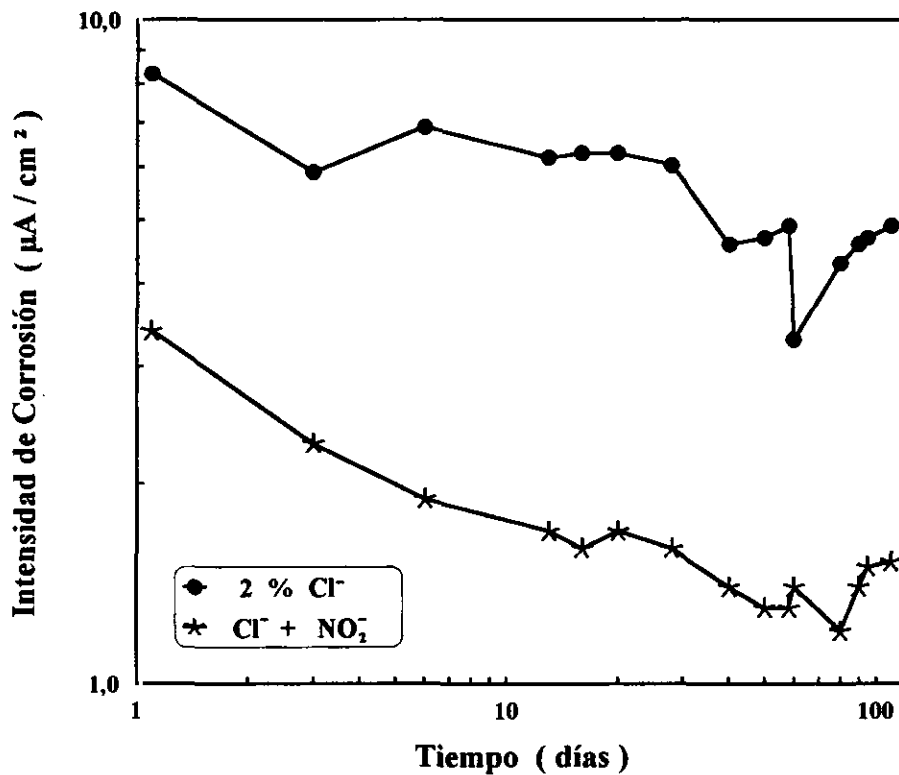


Fig. 67.- Comportamiento de armaduras activas embebidas en probetas de mortero a partir de la inmersión de estas en una solución con un 5% NO_2^- .

4.2.5 COMPORTAMIENTO DEL ACERO SOMETIDO A POLARIZACIONES FUERTES

La Fig. 68 reproduce curvas de polarización típicas de electrodos activos y pasivos, la primera de ellas correspondiente a un mortero con un 2% Cl⁻ y la segunda a otro con un 2% Cl⁻ + 3%NO₂⁻. La curva de la armadura activa parte de un E_{corr} de -620 mV y la pasiva de otro mucho más noble, -220 mV. Las ramas catódicas de los estados activo y pasivo sólo difieren marcadamente en las proximidades del E_{corr}, con una respuesta en intensidad muy inferior en el caso del electrodo pasivo, pero cuando éste se polariza más intensamente muestra una respuesta parecida al electrodo activo para los mismos potenciales. En las ramas anódicas, en cambio, las diferencias son notabilísimas; la rama correspondiente al electrodo pasivo discurre unos dos órdenes de magnitud por debajo de la obtenida con el electrodo activo, la misma relación, muy aproximadamente, que se mantiene entre las i_{corr} estimadas en el E_{corr} por medida de la R_p. La posición relativa se mantiene hasta que se llega a la zona transpasaiva de desprendimiento de oxígeno, en la que la rama del electrodo pasivo empieza a aproximarse a la del activo.

En los puntos señalados sobre las curvas de polarización se obtuvieron diagramas de impedancia, que se reproducen en las Figs. 69-73 para el caso de la armadura activa y en la Figs . 74-77 para la pasiva. Se realizaron medidas en el E_{corr}, puntos 1a y 1p, a una polarización catódica fuerte, de unos 300 mV, puntos 2a y 2p, a una polarización anódica de unos 300 mV, puntos 3a y 4p, a una polarización anódica mucho mayor en el caso del electrodo activo para cubrir las diferencias entre los E_{corr}, punto 4a y en la zona transpasaiva, puntos 5a y 5p.

En los E_{corr} se obtienen los comportamientos típicos de los estados activo y pasivo ya descritos en el apartado 4.2.1 (Figs. 47 y 48), con la tradicional diferencia de unos dos órdenes de magnitud entre las respuestas en uno y otro caso, como queda patente en la comparación de escalas de las Figs. 69a y 74a, en la primera de las cuales queda claramente definido un valor para R_T en una escala inferior a 10^4 Ohm, mientras que en la segunda permanece aun indeterminado en una escala de $1,5 \cdot 10^6$ Ohm.

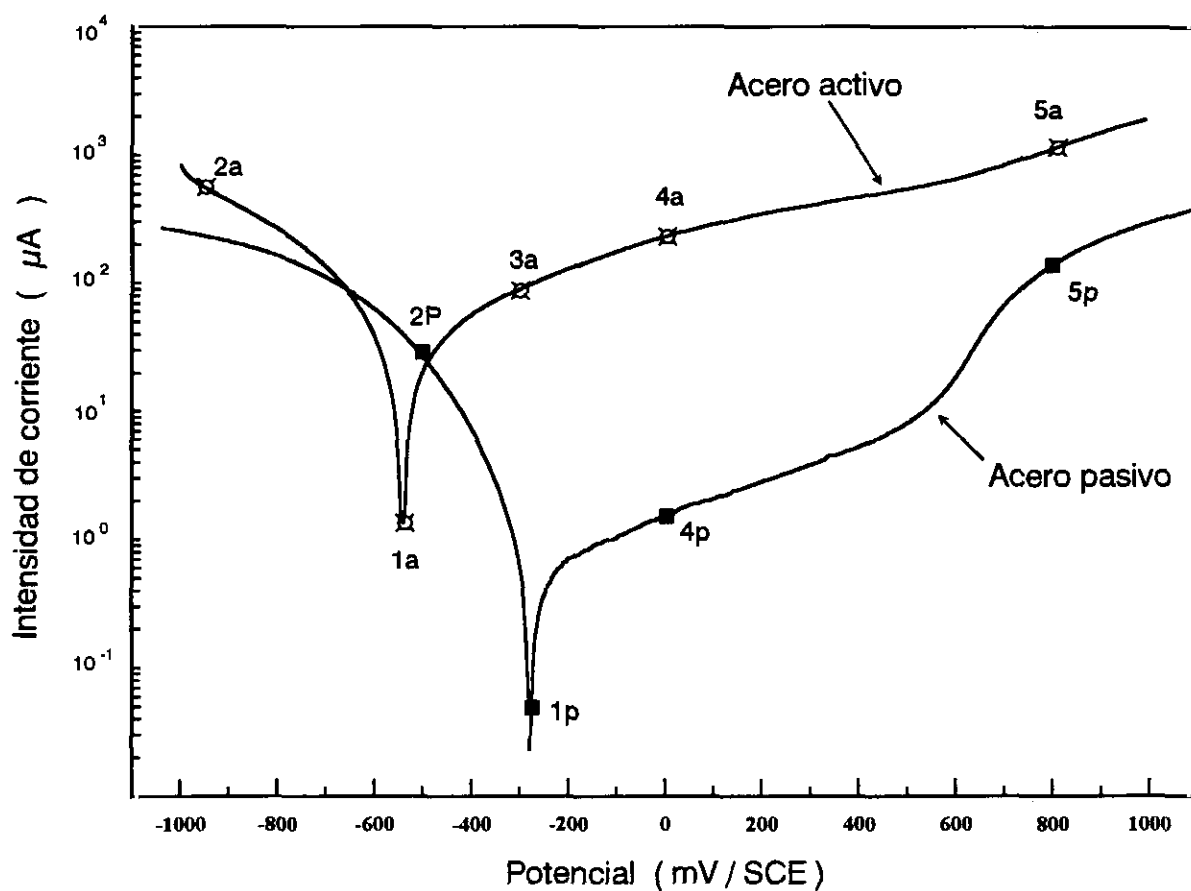


Fig. 68.- Curvas de polarización de acero activo y pasivo, embebidos en morteros con Cl^- y $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$ respectivamente. La superficie activa del electrodo de trabajo era de 6cm^2 .

En los puntos señalados sobre las curvas de polarización se obtuvieron diagramas de impedancia, que se reproducen en las **Figs. 69-73** para el caso de la armadura activa y en las **Figs. 74-77** para la pasiva. Se realizaron medidas en el E_{corr} , puntos 1a y 1p, a una polarización catódica fuerte, de unos 300 mV, puntos 2a y 2p, a una polarización anódica de unos 300 mV, puntos 3a y 4p, a una polarización anódica mucho mayor en el caso del electrodo activo para cubrir las diferencias entre los E_{corr} , punto 4a y en la zona transpasiva, puntos 5a y 5p.

En los E_{corr} se obtienen los comportamientos típicos de los estados activo y pasivo ya descritos en el apartado 4.2.1 (**Figs. 47 y 48**), con la tradicional diferencia de unos dos órdenes de magnitud entre las respuestas en uno y otro caso, como queda patente en la comparación de escalas de las **Figs. 69a y 74a**, en la primera de las cuales queda claramente definido un valor para R_T en una escala inferior a 10^4 Ohm, mientras que en la segunda permanece aun indeterminado en una escala de $1,5 \cdot 10^6$ Ohm.

A polarizaciones catódicas de unos 300 mV se delimita con precisión un semicírculo en los diagramas de Nyquist tanto en el electrodo activo (**Fig. 70a**) como en el pasivo (**Fig. 75a**) y dos tramos de control resistivo en los diagramas de Bode (**Figs. 70b y 75b**) para valores de Z correspondientes a R_c y $R_c + R_T$, R_T que, evidentemente, no está relacionada con la velocidad de corrosión. Se mantiene todavía una diferencia de un orden de magnitud entre el estado activo y pasivo, muy probablemente motivada por los distintos valores del potencial en el que han sido obtenidos los diagramas.

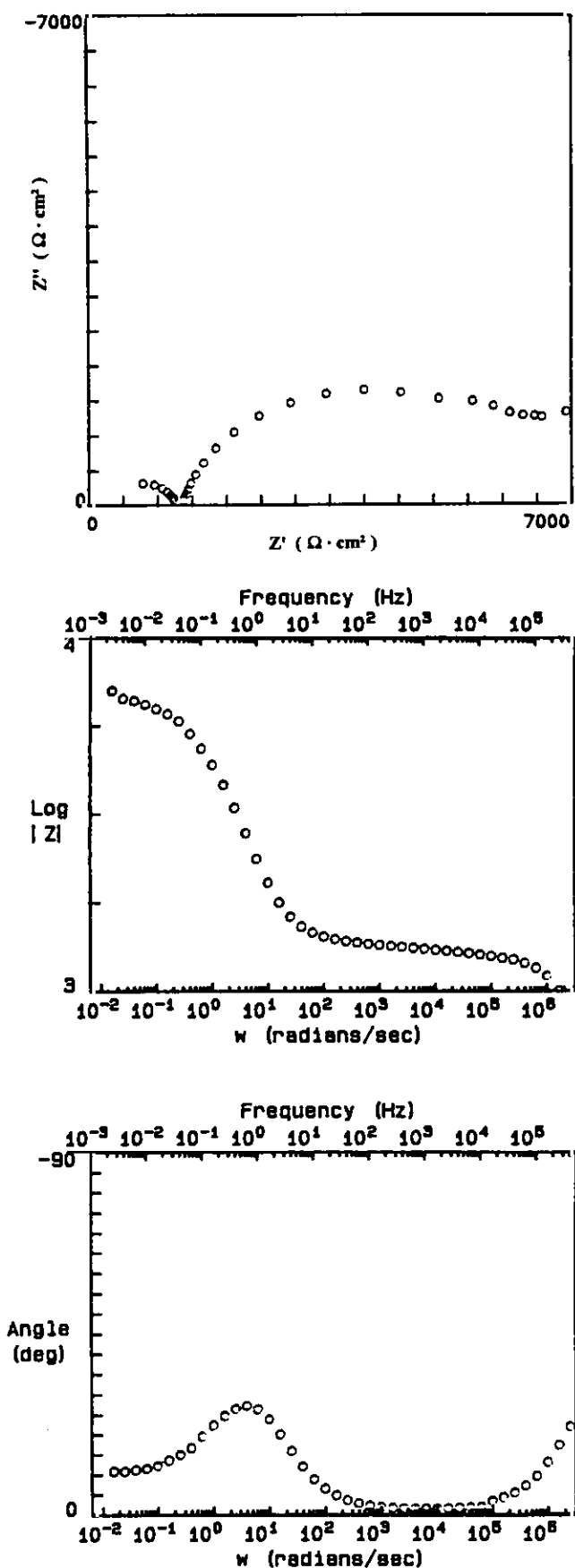


Fig. 69.- Diagramas de impedancia del electrodo activo en el E_{corr} -620 mV.

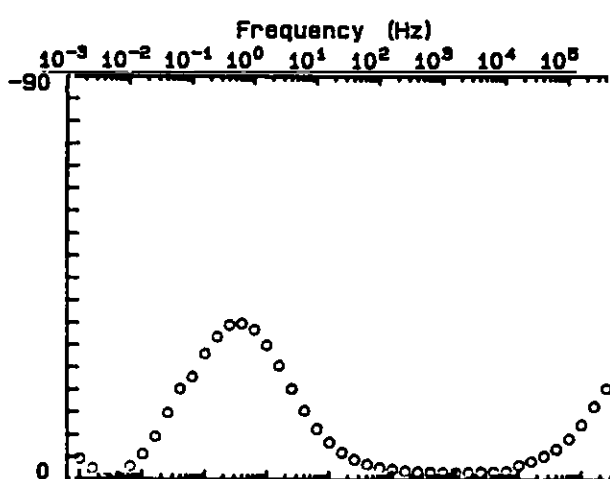
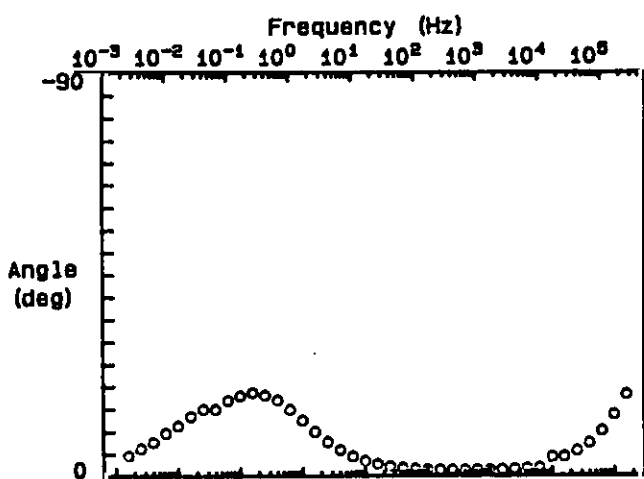
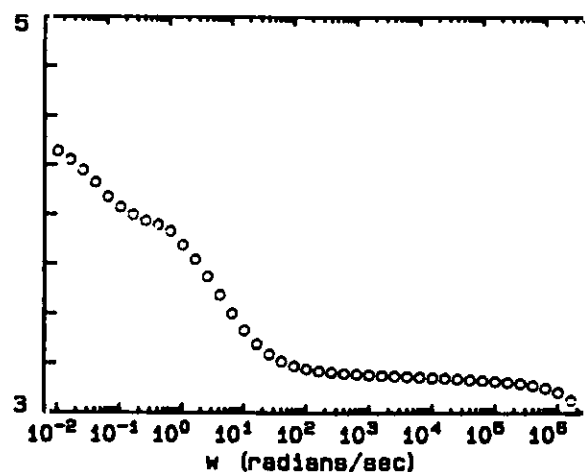
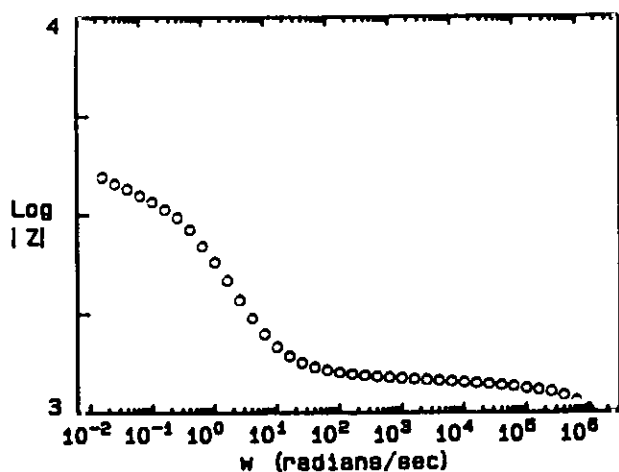
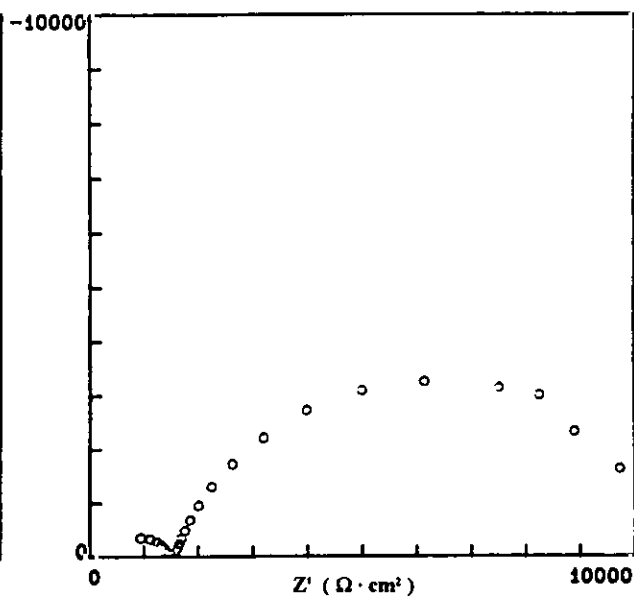
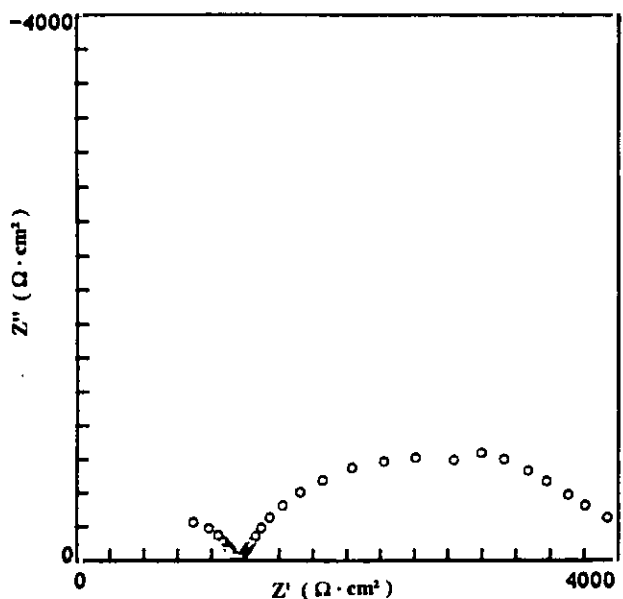


Fig. 70.- Diagramas de impedancia del electrodo activo, bajo el efecto de una fuerte polarización catódica, a un potencial de -950 mV.

Fig. 71.- Diagramas de impedancia del electrodo activo bajo el efecto de una fuerte polarización anódica, a un potencial de -300 mV.

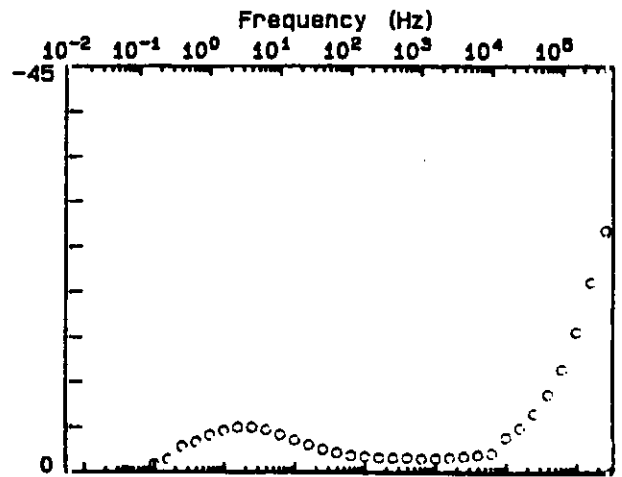
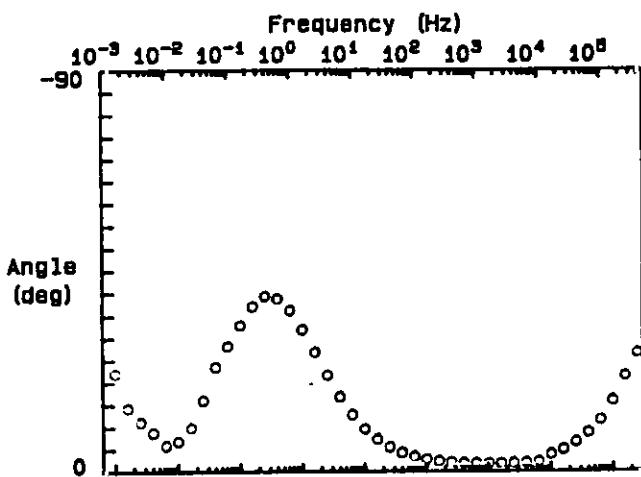
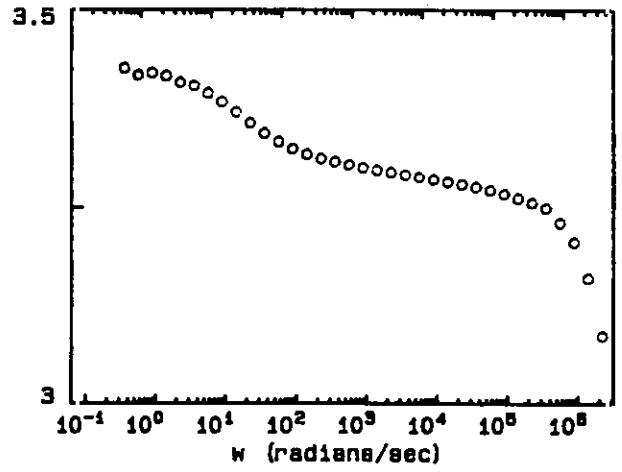
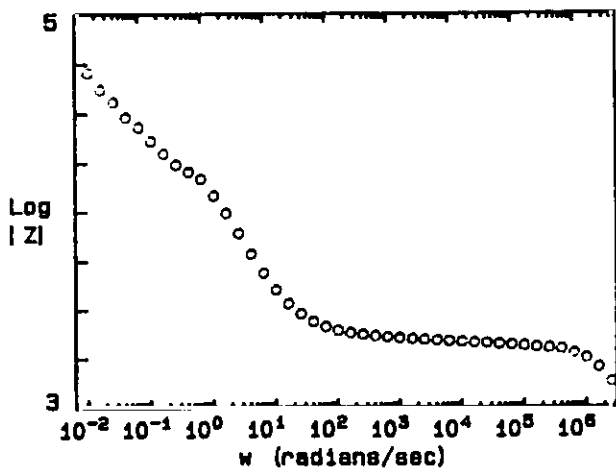
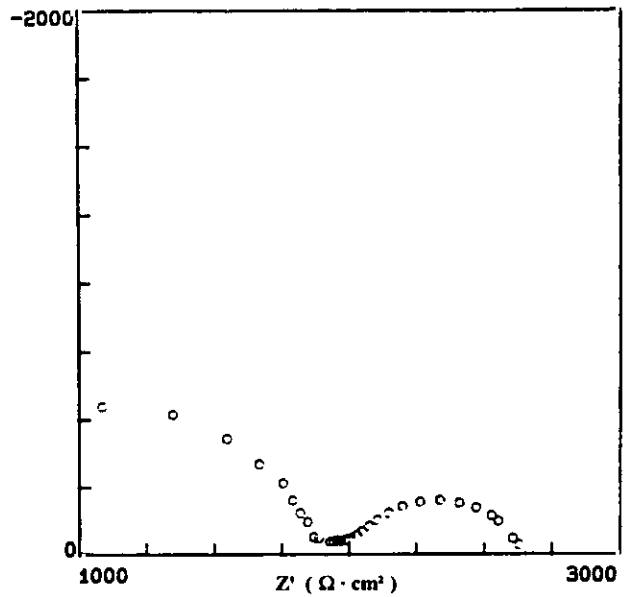
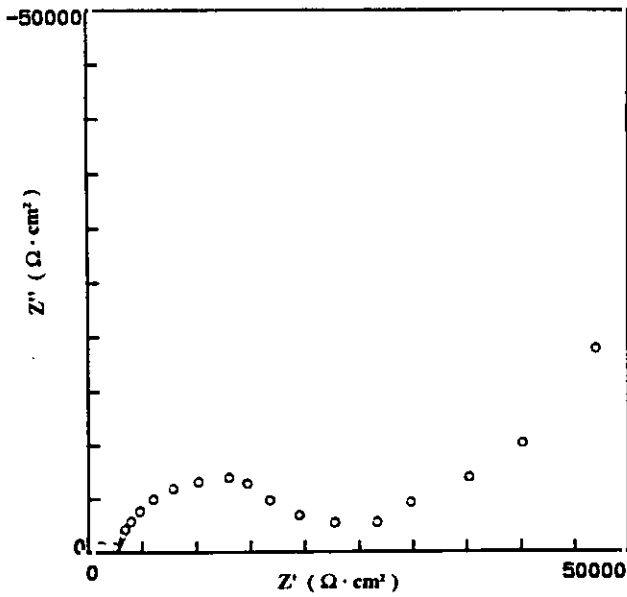


Fig. 72.- Diagramas de impedancia del electrodo activo a un potencial de - 0 mV (polarización de +620 mV).

Fig. 73.- Diagramas de impedancia del electrodo activo en la zona transpasiva, potencial de +800 mV.

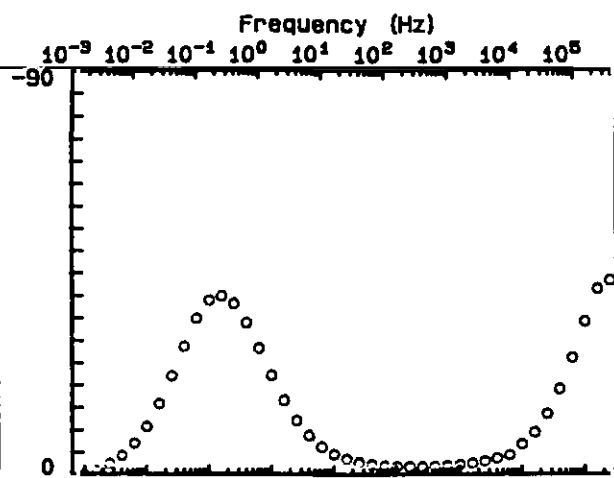
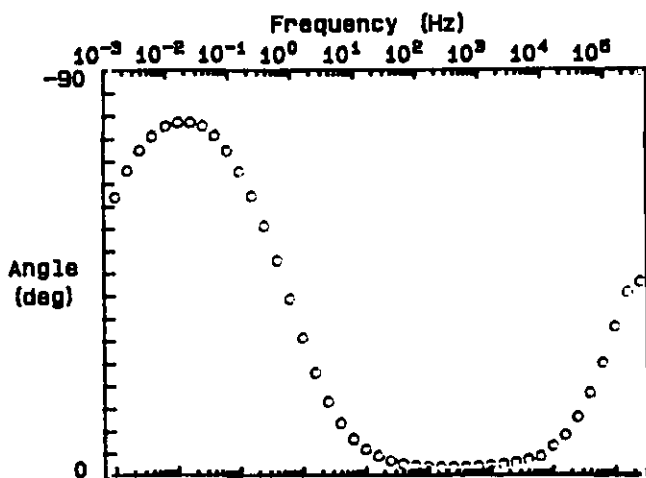
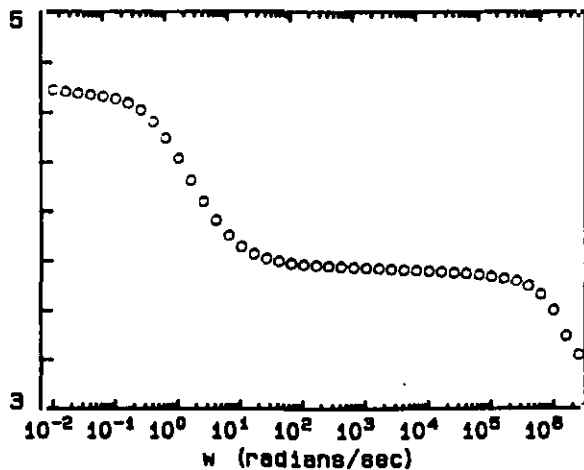
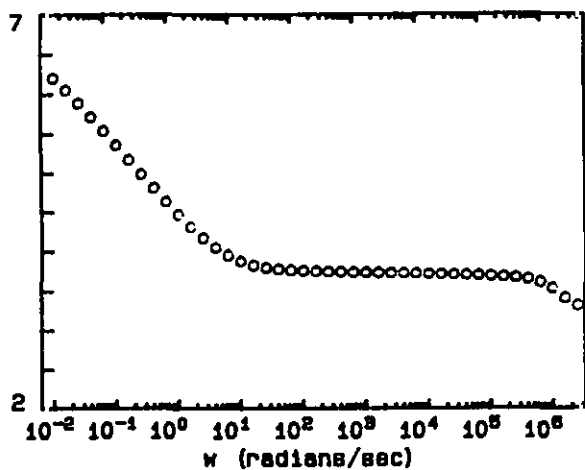
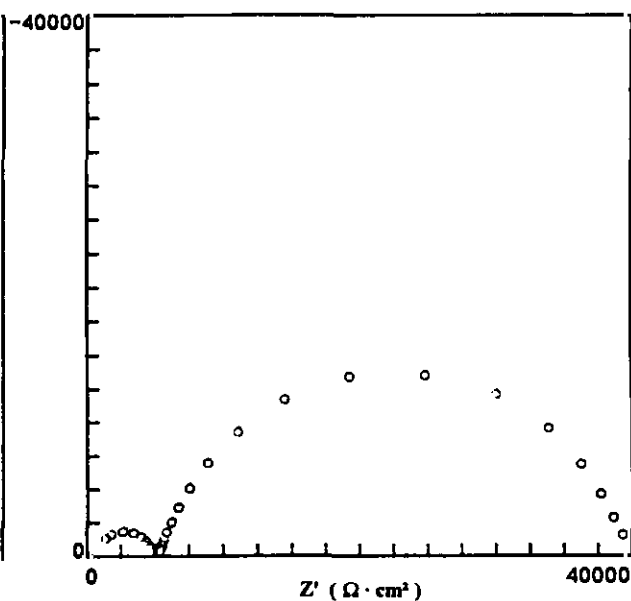
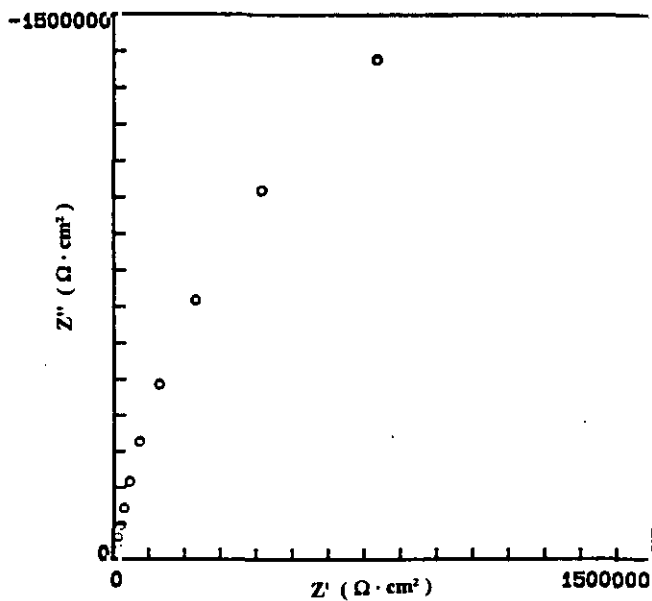


Fig. 74.- Diagramas de impedancia del electrodo pasivo en el E_{σ} , $-220mV$

Fig. 75.- Diagramas de impedancia del electrodo pasivo bajo el efecto de una fuerte polarización catódica, a un potencial de $-500 mV$.

Los diagramas correspondientes a polarizaciones anódicas de unos 300 mV, **Figs. 71 y 76**, vuelven a mostrar un aspecto sorprendentemente parecido a los obtenidos, sobre los mismos electrodos, en sus E_{corr} , según se desprende de la comparación de la **Fig. 71** con la **Fig. 69** y de la **Fig. 76** con la **Fig. 74**. Resulta explicable la respuesta del electrodo pasivo, muy poco sensible a la polarización en el campo de potenciales que corresponde a la estabilidad de las películas pasivantes, pero en el caso del electrodo activo cabría esperar un significativo descenso de R_T , que se correspondiese con un aumento proporcional en la velocidad de disolución del acero. El tipo de respuesta se mantiene incluso para una polarización mucho mayor, como puede apreciarse en la **Fig. 72**, realizada en el mismo potencial que la **Fig. 76** en el electrodo pasivo, pero para una polarización mucho mayor, de 620 mV. Queda patente, asimismo, en la **Fig. 72** un control por difusión en el rango de las bajas frecuencias.

Cuando la polarización anódica es tan elevada que se penetra en la zona transpasiva, cambian sustancialmente los diagramas de impedancia de los electrodos activo (**Fig. 73**) y pasivo (**Fig. 77**). La respuesta es muy parecida en ambos electrodos, siendo, por primera vez, las impedancias del mismo orden de magnitud y quedando claramente delimitados dos semicírculos, uno a altas frecuencias, atribuible al recubrimiento de hormigón y otro a bajas frecuencias, con una R_T muy reducida, manifestación de un proceso anódico muy rápido, que no se trata, evidentemente, del proceso de corrosión. El control es prácticamente resistivo en todo el rango de frecuencias, como testimonian los reducidísimos ángulos de desfase de las **Figs. 73c y 77c**.

El semicírculo que se define a frecuencia elevadas resulta fácil de apreciar en los diagramas correspondientes a las armaduras activas (Figs. 69-73), pero queda enmascarado en las pasivas, dada la necesidad de recurrir a escalas de impedancia enormemente más altas (Figs. 74 y 76), cuando es del mismo orden de magnitud en ambos electrodos (Figs. 73 y 77) y prácticamente independiente del tipo y cuantía de la polarización, como queda patente en la Fig. 78 donde se superponen los correspondientes al electrodo pasivo en el E_{corr} y a polarizaciones catódicas y anódicas considerables.

En la Tabla 13, se reúnen los parámetros electroquímicos que pueden calcularse a partir de los espectros de impedancia de las Figs. 69-73, en el caso de las armaduras activas y en la Tabla 14 los derivados de las Figs. 74-77 para las armaduras pasivas. Los subíndices m se refieren a los valores de capacidad y resistencia derivados del primer semicírculo y atribuibles al recubrimiento de mortero, C_d y R_T se derivan, cuando es posible, del segundo semicírculo y representan la capacidad de la doble capa y una resistencia de transferencia que no siempre puede suponerse asociada a la cinética de corrosión. Se incluye, también, el valor de la R_p , determinado por técnicas de corriente continua en el E_{corr} .

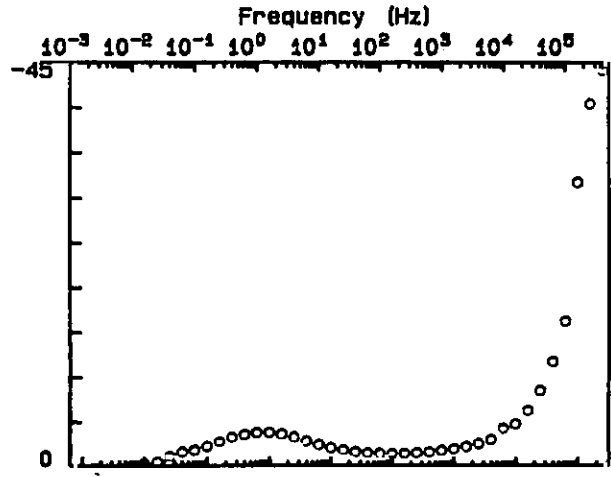
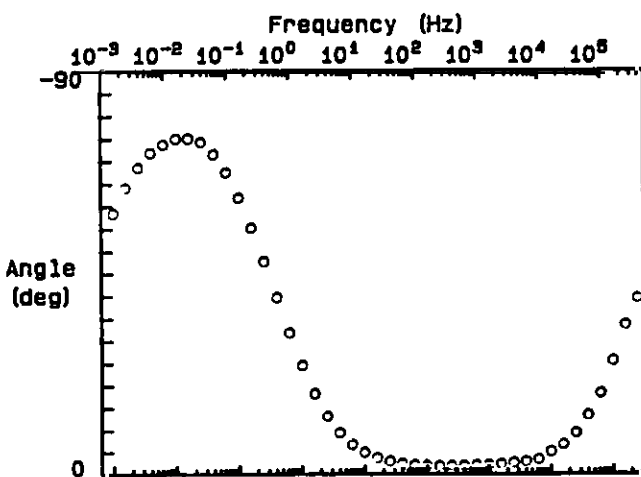
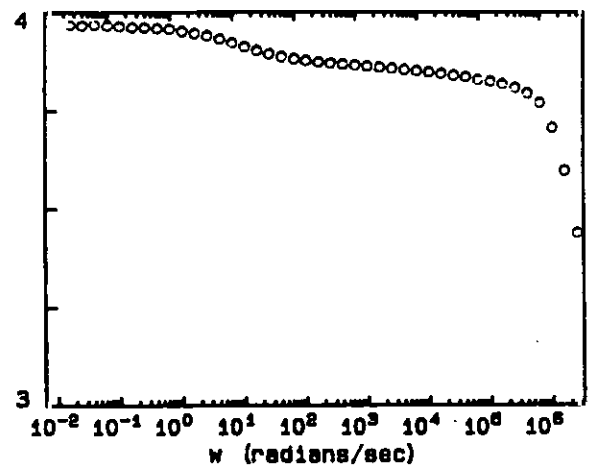
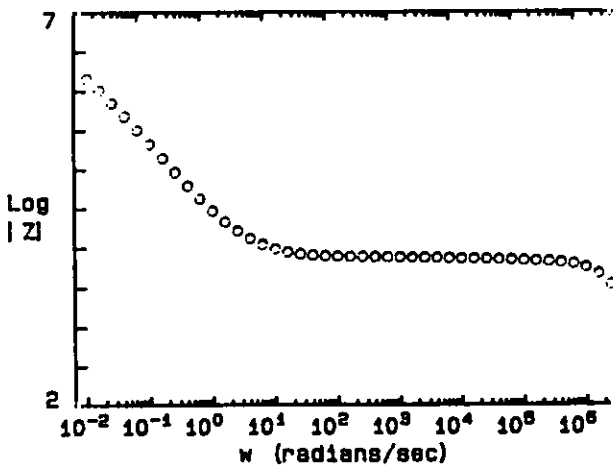
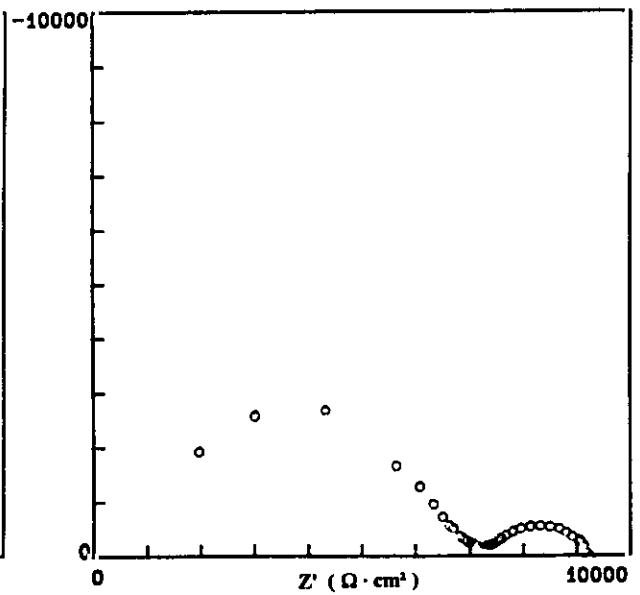
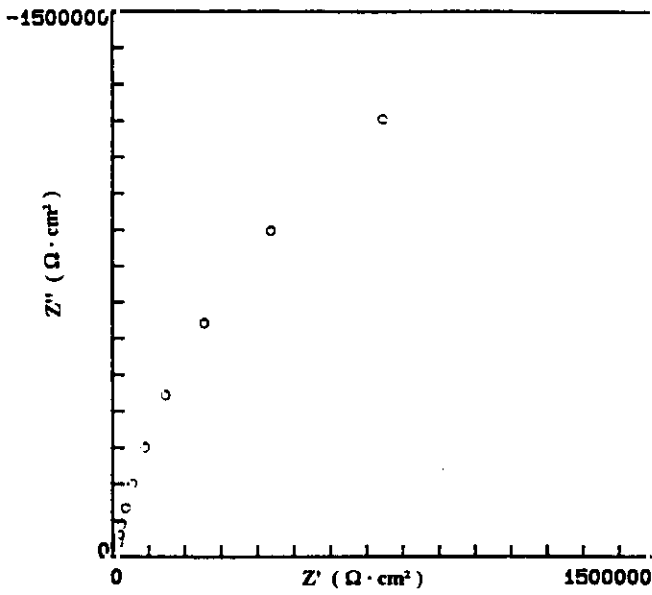


Fig. 76.- Diagramas de impedancia del electrodo pasivo bajo el efecto de una fuerte polarización anódica, a un potencial de 0 mV

Fig. 77.- Diagramas de impedancia del electrodo pasivo en la zona transpasiva, a +800 mV.

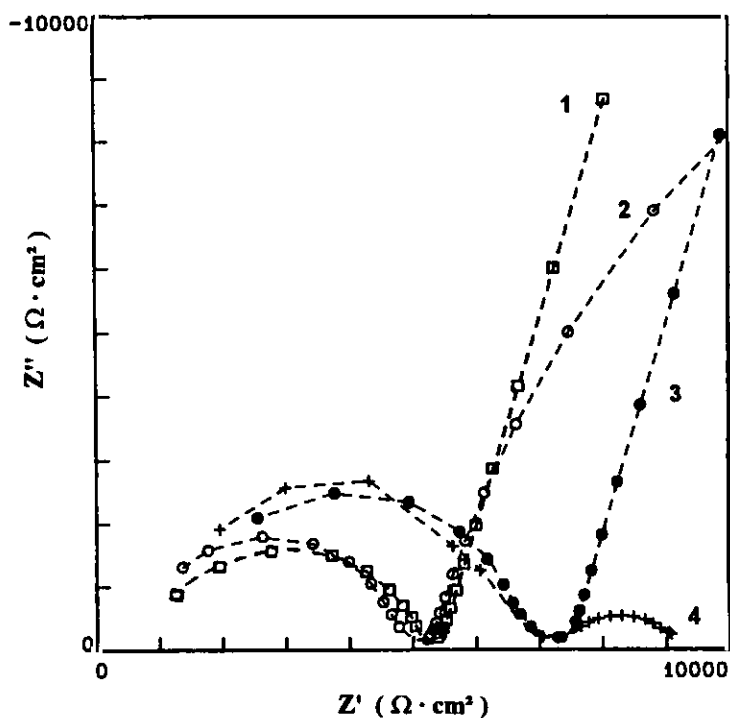


Fig. 78.- Ampliación de los diagramas de Nyquist correspondientes al electrodo pasivo en el rango de elevadas frecuencias. Curva 1 obtenida en el E_{corr} , la 2 para una fuerte polarización catódica, la 3 para una fuerte polarización anódica y la 4 en la zona transpasiva, a un potencial de +800 mV.

Tabla 13.- Parámetros electroquímicos para un electrodo activo, derivados a partir de los diagramas de impedancia de las Figs. 69-73

Punto Nº	Potencial (mV)	$C_m \cdot 10^{-10}$ (F/cm ²)	R_m (ohm*cm ²)	$C_d \cdot 10^{-6}$ (F/cm ²)	R_T (ohm*cm ²)	R_p (ohm*cm ²)
1a	$E_{corr} = -621$	3,80	1051	165	6100	6154
2a	-950	7,24	876	426	3736	---
3a	-300	3,62	1104	94	10744	---
4a	0	2,24	1784	86	18561	---
5a	+800	2,43	1646	89	708	---

Tabla 14.- Parámetros electroquímicos para un electrodo pasivo, derivados a partir de los diagramas de impedancia de las Figs . 74-77

Punto Nº	Potencial (mV)	$C_m \cdot 10^{-10}$ (F/cm ²)	R_m (ohm*cm ²)	$C_d \cdot 10^{-6}$ (F/cm ²)	R_T (ohm*cm ²)	R_p (ohm*cm ²)
1p	E _{corr} =-220	23	4344	36	>10 ⁶	870000
2p	-500	24	4191	73	34687	---
4p	0	12	5521	41	>10 ⁶	---
5p	+800	19	5278	71	2235	---

4.2.6. COMPARACIÓN CON OTROS METODOS DE PROTECCION

Los recubrimientos impermeabilizantes del hormigón se emplean frecuentemente para evitar la penetración de las sustancias agresivas desde el medio. En este caso se han utilizado voluntariamente sobre mortero con cloruros y con redondos que se corroen en estado activo. Esto, con la idea de comprobar si un hipotético agotamiento de oxígeno anularía la corrosión, tal como sucede en los circuitos de calefacción, por ejemplo, o contrariamente persiste la corrosión, exigiendo el saneamiento del hormigón como condición previa e indispensable para una reparación. La Fig. 79 reproduce la evolución de las i_{corr} cuando el revestimiento impermeable de resina epoxi se aplica al final del periodo de curado en cámara húmeda, mientras que la Fig. 80, ofrece el mismo tipo de información para probetas encapsuladas en resina epoxi a las 24h de su fabricación, en el momento de retirarlas del molde.

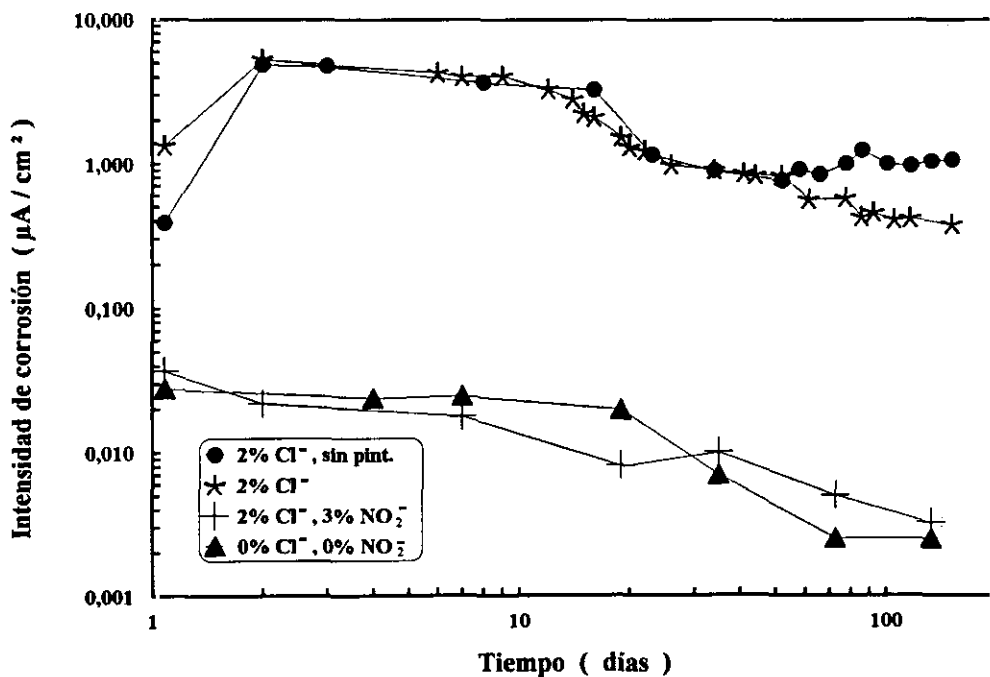


Fig. 79.- Evolución de la i_{corr} de probetas de mortero con adiciones de cloruros encapsuladas en resina epoxi al término del periodo de curado.

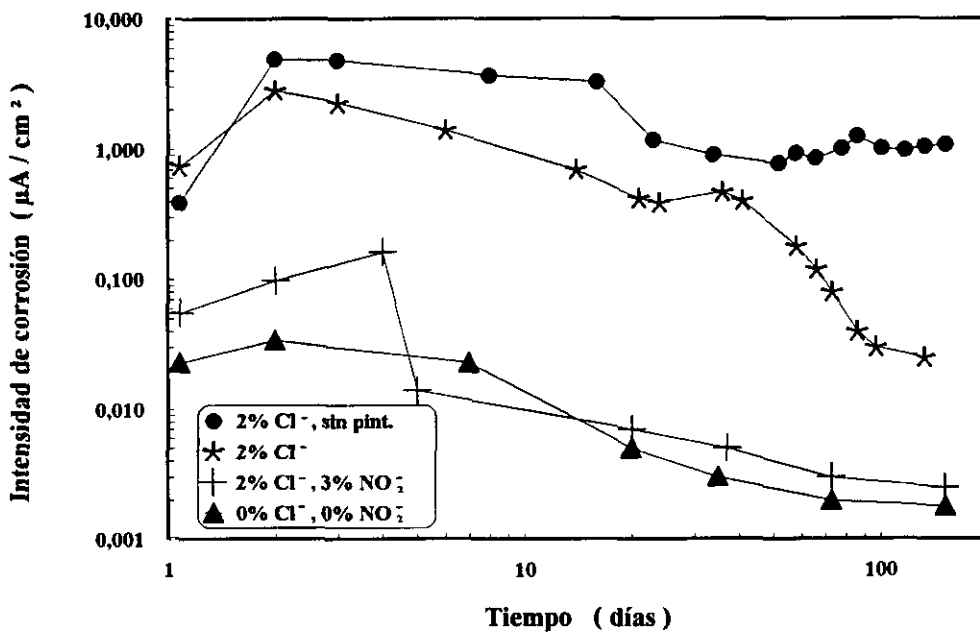


Fig. 80.- Evolución de la i_{corr} de probetas de mortero con adiciones de cloruros encapsuladas en resina epoxi a las 24 h de fabricadas, en el momento de retirarlas del molde.

El agotamiento de oxígeno parece resultar efectivo en estas últimas condiciones, cuando no se ha dado tiempo al desarrollo de una cantidad apreciable de productos de corrosión, pues la i_{corr} en la probeta con 2% de Cl^- impermeabilizada siempre se mantiene claramente por debajo de la que se calcula en la probeta sin pintura, siendo las diferencias a los 100 días de ensayo superiores en un orden de magnitud. En las condiciones en que se mantiene el estado pasivo el recubrimiento impermeabilizante no parece afectar el comportamiento. En cambio si el encapsulamiento con pintura se realiza a los 30 días, al finalizar el periodo de curado, no aporta ninguna mejora atribuible al agotamiento del oxígeno (**Fig. 79**), haciendo sospechar que el proceso parcial catódico pueda ser diferente.

Ocasionalmente, y a efectos exclusivamente comparativos con la eficacia protectora de los nitritos, se efectuaron ensayos con acero galvanizado en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin aditivos, con adición simple de Cl^- y combinada de $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$. Las **Figs. 81-84**, ofrecen los resultados obtenidos utilizando la EIE en los 3 tipos de soluciones. En ausencia de cloruros se producen respuestas muy diferentes poco después de la inmersión (**Fig. 81**) y luego de varias horas o días (**Fig. 82**), con una reducción considerable de la cinética de ataque. En el caso de las soluciones con cloruros se mantiene elevada la velocidad de corrosión después de tiempos de inmersión mucho más prolongados, como puede deducirse de la comparación de los diagramas de las figuras **Figs. 83** y **84**, obtenidas para tiempos de inmersión de 15 min y 24 h, respectivamente.

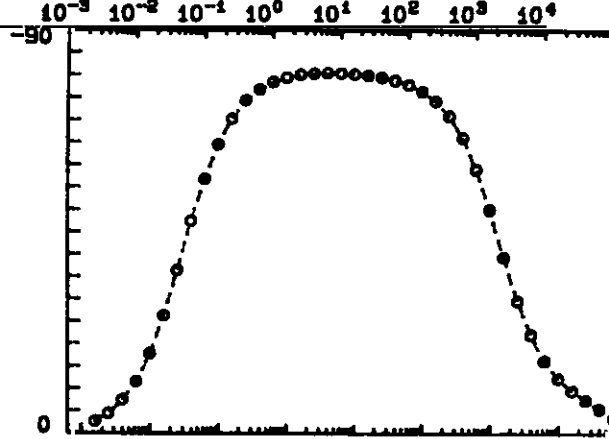
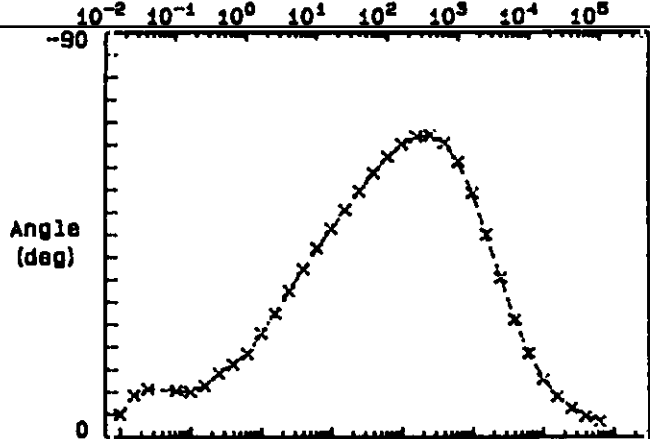
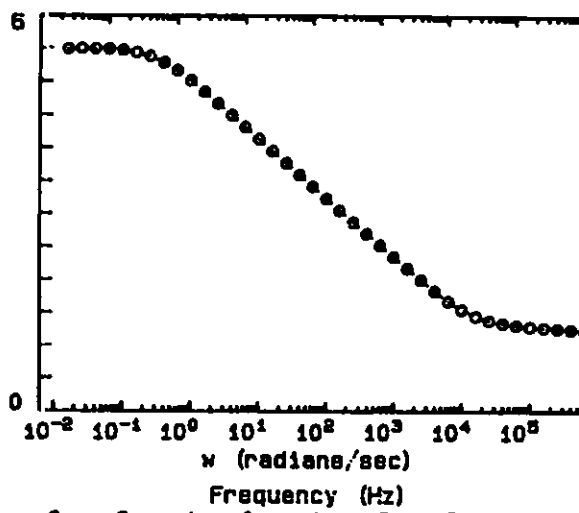
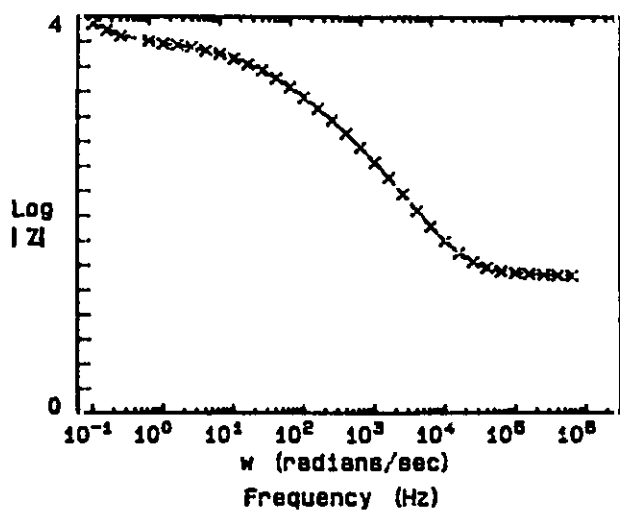
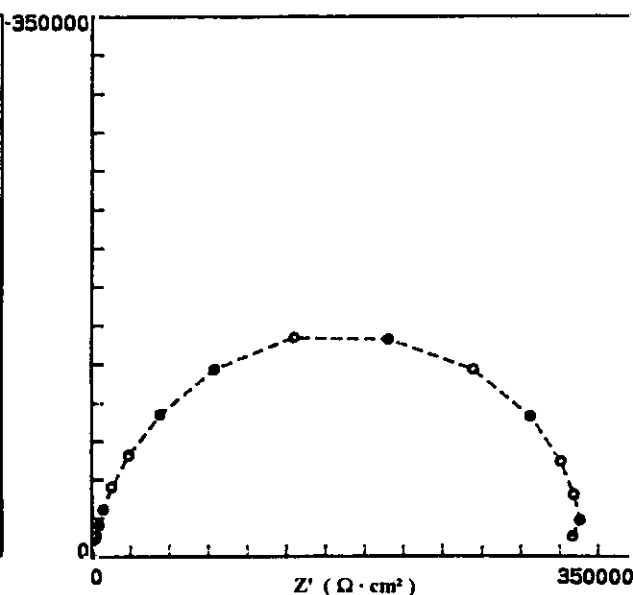
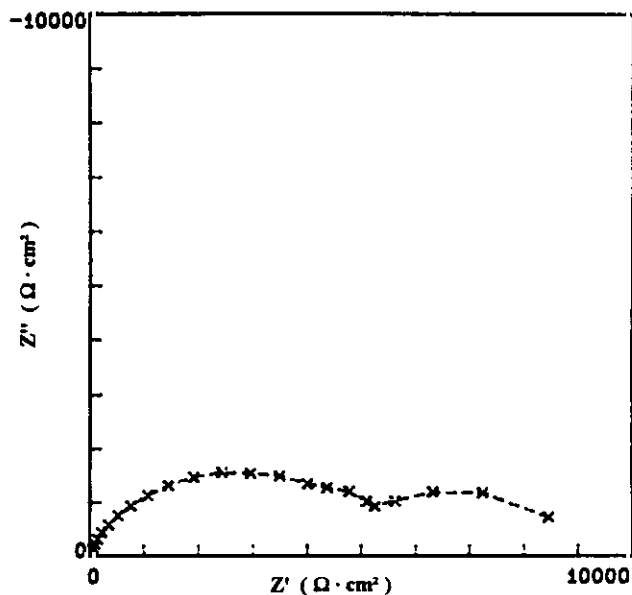


Fig. 81.- Diagramas de impedancia de acero galvanizado sumergido en una solución saturada de Ca(OH)_2 poco después de la inmersión.

Fig. 82.- Diagramas de impedancia de acero galvanizado sumergido en una solución saturada de Ca(OH)_2 24 h después de la inmersión.

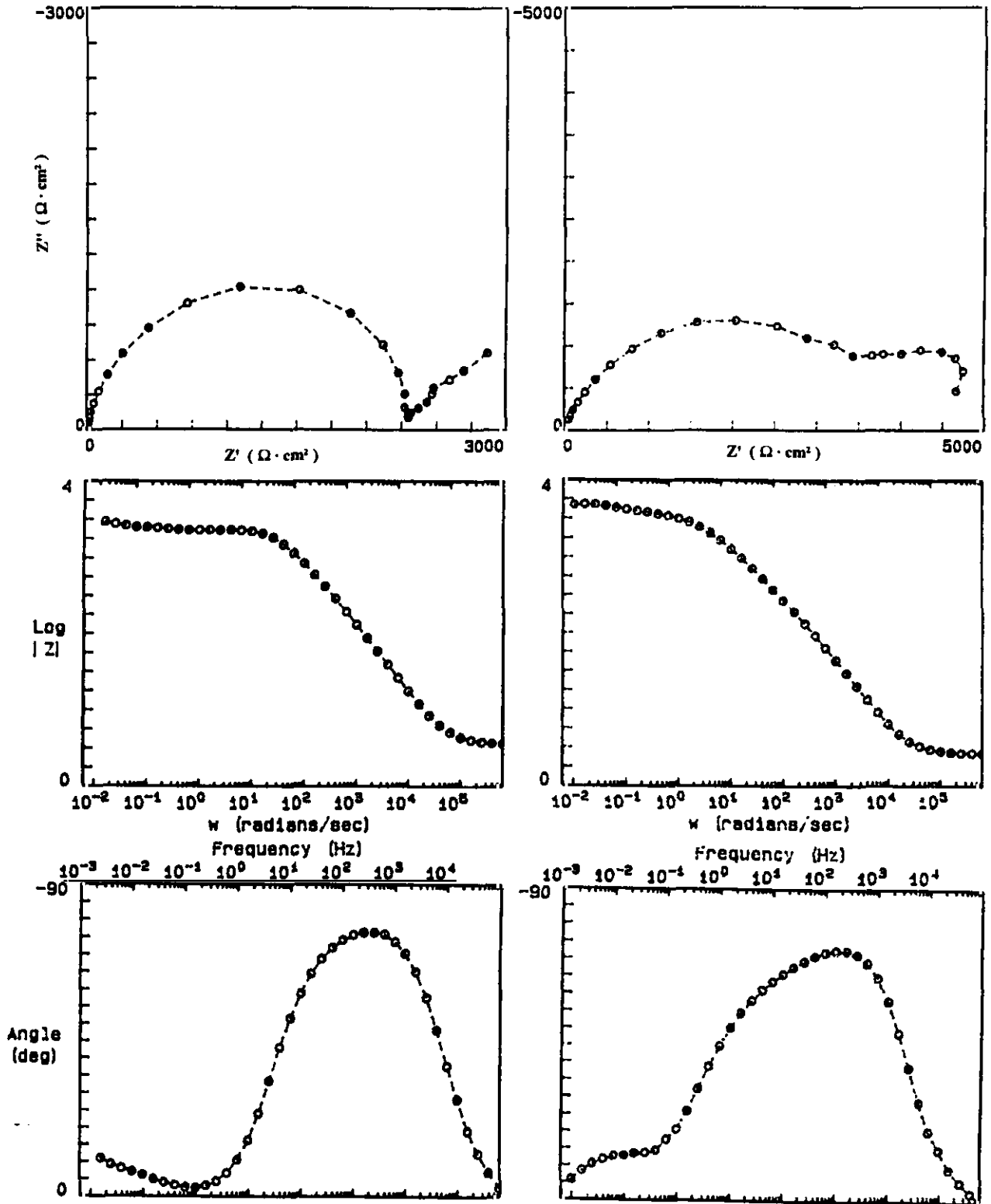


Fig. 83.- Diagramas de impedancia de acero galvanizado sumergido en una solución saturada de Ca(OH)_2 + 2%Cl, 15 min después de la inmersión.

Fig. 84.- Diagramas de impedancia de acero galvanizado sumergido en una solución saturada de Ca(OH)_2 + 2%Cl, 24 h después de la inmersión.

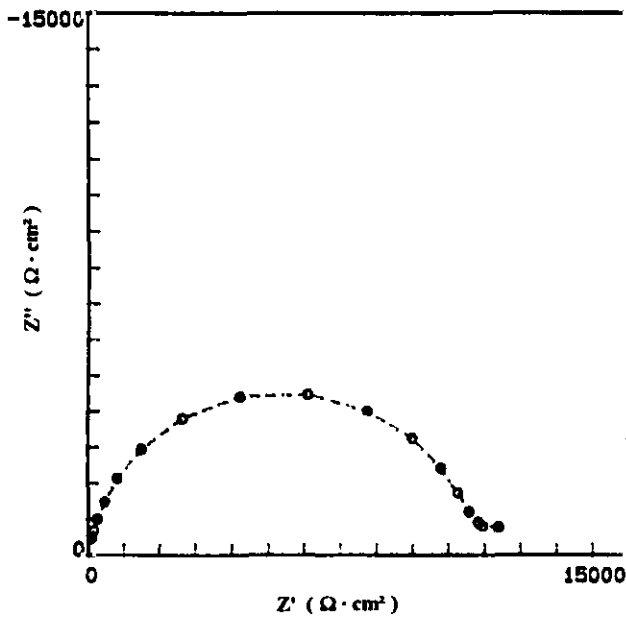
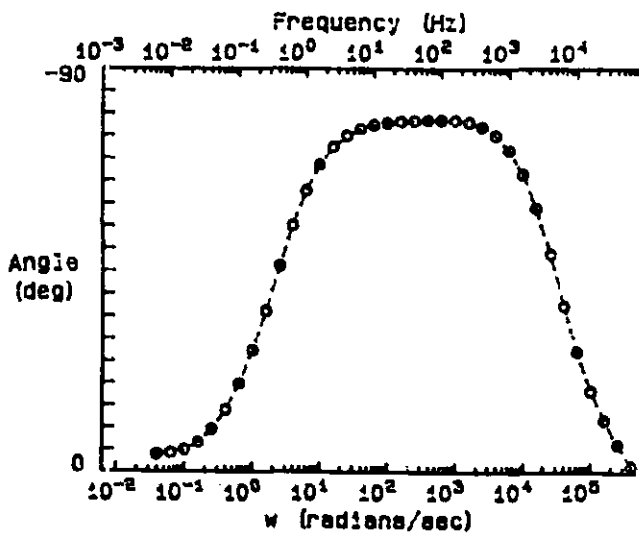
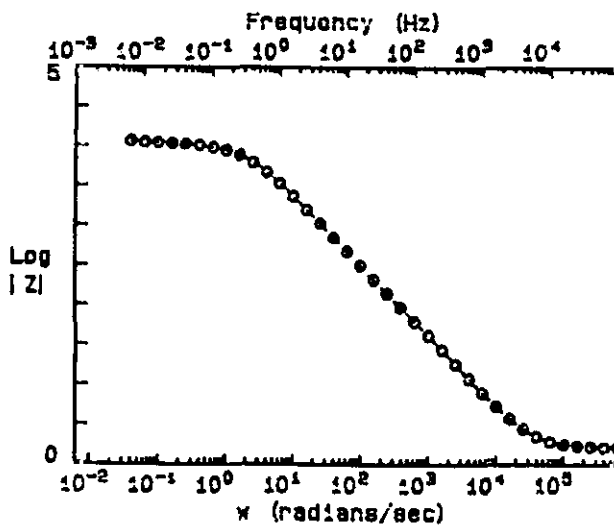


Fig. 85.- Diagramas de impedancia de acero galvanizado sumergido en una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 2% Cl^- + 3% NO_2^- , 24 h después de la inmersión.



En soluciones con $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$ el comportamiento es intermedio entre el mostrado en las que no tienen Cl^- y las que tienen Cl^- pero no inhibidor (Fig. 85).

En todas estos diagramas obtenidos por EIE puede comprobarse que se obtienen dos rellanos bien definidos en el diagrama de Bode que representa la variación de la impedancia frente a la frecuencia, $\log Z$ vs. $\log f$ (Figs. 81-85), para valores que se corresponden con la resistencia óhmica de la solución, R_s , y con la suma $R_s + R_t$. Entre ambas zonas de control resistivo existe otra de control capacitivo, que permite estimar una capacidad de la doble capa electrolítica (C_{dl}) en torno, por lo general, a $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Las i_{corr} estimadas se suelen situar entre 0.01 y $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el estado pasivo y entre 1 y $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el activo. Las i_{corr} determinadas para la solución con $\text{NO}_2^- + \text{Cl}^-$ son algo más elevadas que las que se obtienen en la solución sin aditivos, pero próximas a ellas y típicas del estado pasivo, una vez que se da tiempo suficiente para la formación del producto superficial protector.

Las acusadas diferencias entre las Figs. 81 y 82, ambas obtenidas en la solución exenta de aditivos, se establecen a raíz de un llamativo ennoblecimiento del potencial, puesto de manifiesto en la Fig. 86 para el caso de las soluciones sin contaminaciones de Cl^- , efecto de la formación de una capa superficial de características protectoras sobre la superficie del galvanizado, responsable de una pasivación, más o menos perfecta, del electrodo.

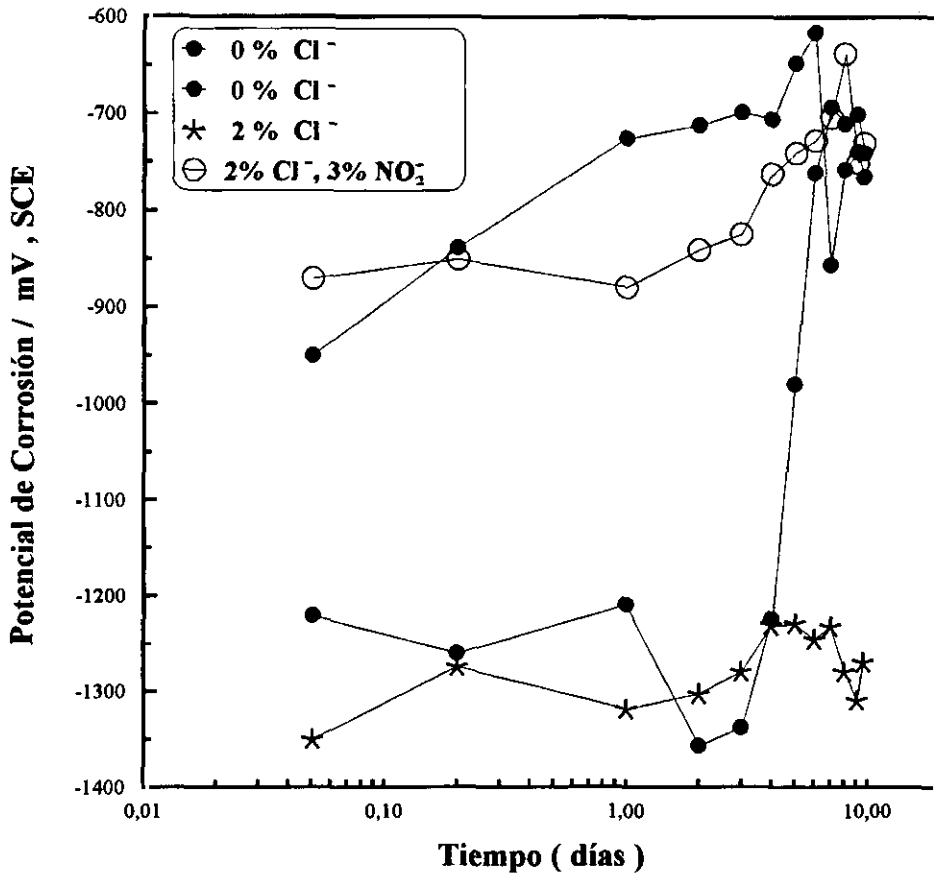


Fig. 86.- Registro del E_{corr} de electrodos de acero galvanizado a partir del momento de su inmersión en una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En las soluciones sin Cl^- , o con $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$, se produce un desplazamiento del potencial de 500-700 mV en dirección positiva, a veces en cuestión de minutos y otras de horas.

Las técnicas de corriente continua suministran información complementaria pero concordante a la obtenida por EIE. La Fig. 87 muestra las formas típicas de las curvas de polarización del acero galvanizado, entre -1300 y 0 mV frente al electrodo de calomelanos saturado (ECS), en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin Cl^- , con 2% Cl^- y con 2% $\text{Cl}^- + 3\% \text{NO}_2^-$. La solución sin aditivos muestra un potencial en circuito abierto, o potencial de corrosión (E_{corr}), de -750 mV versus ECS,

aproximadamente, con un rango de pasivación para potenciales más positivos, a una densidad de corriente de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El pequeño pico de pasivación quizás se debe a la formación del compuesto pasivante en pequeñas áreas que permanecían sin proteger. Al polarizar en dirección catódica se fuerza la aparición de otro compuesto superficial al que le corresponde un E_{corr} de unos -1300 mV , el mismo que muestra el galvanizado en la solución con Cl^- , pasando a una nueva rama anódica entre -1080 y -1300 mV .

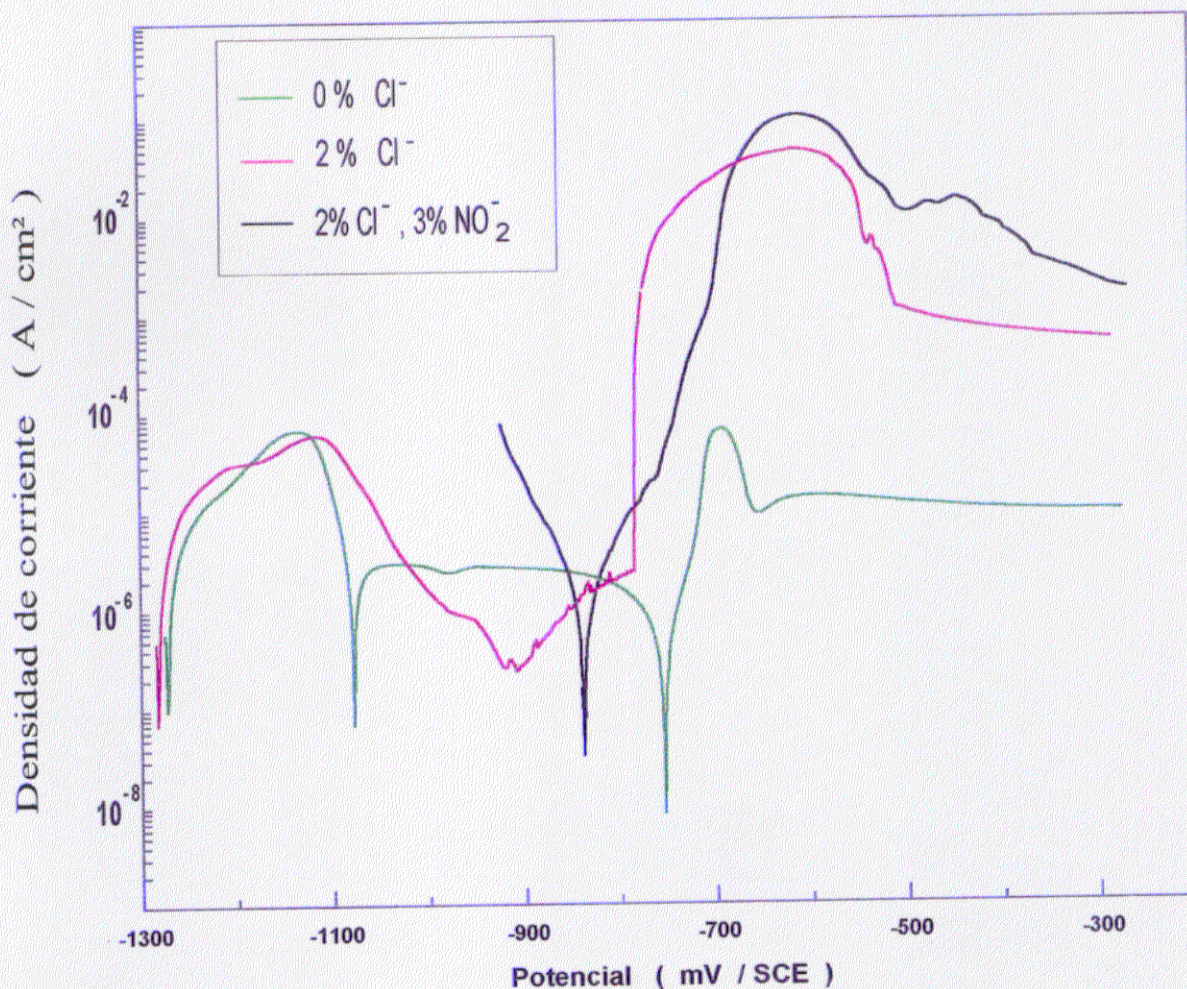


Fig. 87.- Curvas de polarización del acero galvanizado en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin aditivos, con un 2% Cl^- y con 2% Cl^- + 3% NO_2^- .

Representando la misma curva de polarización en coordenadas lineales (Fig. 88) se aprecian mejor los dos picos de pasivación correspondientes a la formación de dos compuestos diferentes y la existencia de 4 E_{corr} (lugares a los que corresponde una corriente igual a cero), 3 en la curva de polarización anódica y otro en la de retorno desde -100 a -1300 mV. El segundo de los E_{corr} de la curva anódica es inestable pues se sitúa en un tramo en el que a polarizaciones crecientes corresponden densidades de corriente decrecientes.

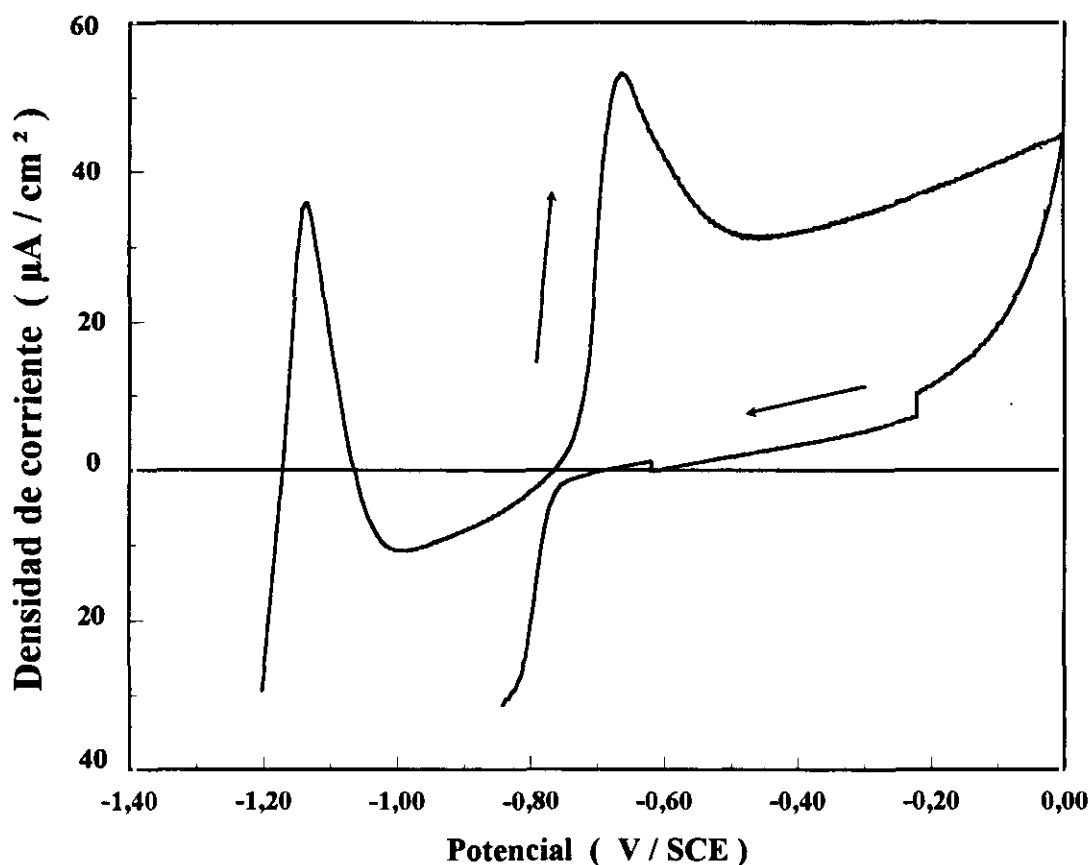


Fig. 88.- Reproducción en coordenadas lineales de la curva de polarización de la figura anterior, correspondiente a la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin Cl^- .

En presencia de Cl^- la curva de polarización muestra un primer pico de pasivación en torno a -1100 mV, que hace caer la densidad de corriente hasta menos de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 87). Pero esta pasivación tan eficaz es poco estable, apareciendo un potencial de ruptura (E_r), bastante bien definido, a unos -800 mV, a partir del cual, al romperse localmente la capa pasivante, se dispara la densidad de corriente. Para mayores polarizaciones anódicas se alcanza rápidamente un nuevo potencial crítico de pasivación, similar al de las soluciones sin Cl^- , lo cual indica que se forma el mismo compuesto superficial. A pesar de tratarse del mismo compuesto, su valor protector es mucho menor en presencia de Cl^- , permitiendo una densidad de corriente de unos $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, casi dos órdenes de magnitud superior que en ausencia de Cl^- .

La adición de NO_2^- a la solución con Cl^- desplaza el E_{corr} desde -1300 hasta -830 mV, aproximadamente, situándolo entre los dos picos de pasivación (Fig. 87). El galvanizado se comporta como pasivo, pero el compuesto pasivante es muy susceptible a romperse localmente, mostrando un E_r próximo al E_{corr} . También aparece un nuevo pico de pasivación, al mismo potencial que para la solución que sólo contiene Cl^- pero, como sucedía en ésta, la pasivación conseguida es poco eficaz, permitiendo densidades de corriente tan altas o mayores con $\text{NO}_2^- + \text{Cl}^-$ que sólo con Cl^- .

Por otra parte, los valores de R_p obtenidos con corriente continua, polarizando el electrodo de trabajo ± 10 mV, concuerdan muy satisfactoriamente con los valores de R_T calculados a partir de diagramas de impedancia como los de las Figs. 81 - 84.

En la Fig. 89 se compara la evolución con el tiempo de las i_{corr} , estimadas a partir de medidas de R_p , para las armaduras galvanizadas embebidas en morteros sin aditivos, con Cl^- y con Cl^- y NO_2^- . Se obtienen respuestas muy diferentes en función de que el mortero contenga o no Cl^- , siendo de importancia secundaria, en comparación, el efecto de las adiciones de NO_2^- . Las velocidades de corrosión son del mismo orden que las obtenidas en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con los mismos aditivos, como puede comprobarse comparando entre sí las Figs. 90a y 90b, en las que se representan las i_{corr} frente a los E_{corr} para los dos medios. Se obtienen velocidades de corrosión iniciales en torno a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que evolucionan rápidamente en ausencia de Cl^- a otras del orden de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o inferiores, permaneciendo normalmente por encima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en presencia de Cl^- . Los valores de i_{corr} en medios con $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$ se sitúan entre los correspondientes a medios con Cl^- y sin aditivos, tanto en solución (Fig. 90a) como en probetas de mortero (Fig. 90b), con la particularidad de que los E_{corr} son en solución mucho más positivos que cuando sólo hay Cl^- en el medio, y todos los datos experimentales se distribuyen en torno a una recta, mientras que en el mortero con Cl^- los E_{corr} difieren poco por la presencia de NO_2^- , encontrándose para los mismos E_{corr} , intensidades de corrosión que difieren en casi dos órdenes de magnitud, agrupándose los resultados en torno a dos rectas bien diferenciadas.

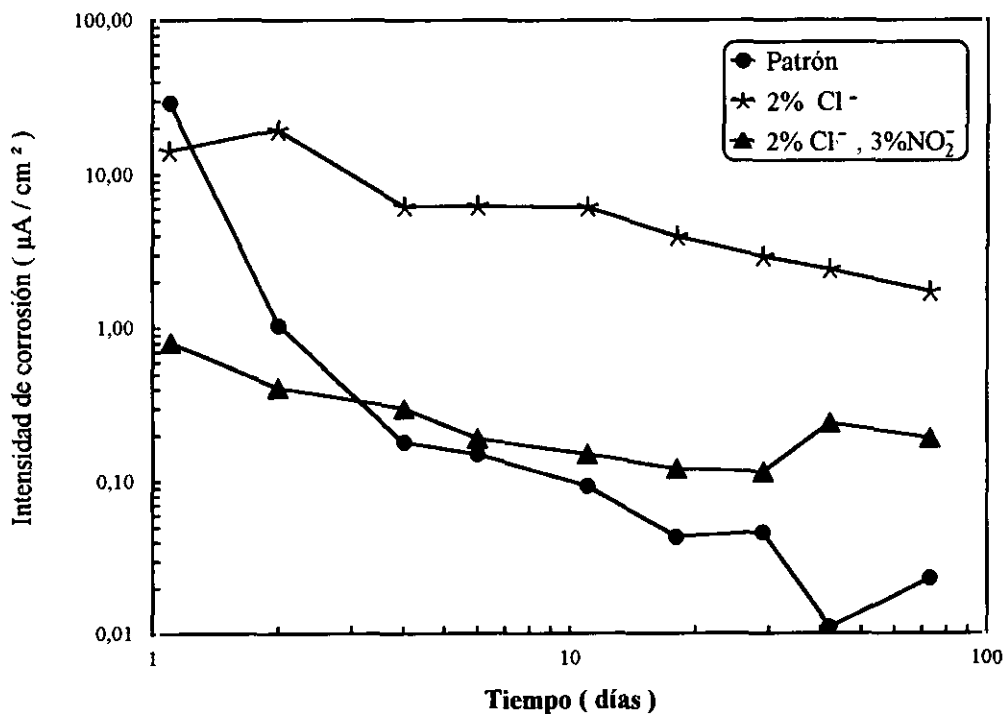


Fig. 89.- Evolución con el tiempo de la i_{corr} de redondos de acero galvanizado embebidos en probetas de mortero sin adiciones de Cl^- (probetas patrón), con un 2% de Cl^- y con 2% de Cl^- + 3% de NO_2^- , expuestas a atmósferas de humedad relativa muy elevada.

La Fig. 91 ofrece el mismo tipo de información que la Fig. 89, pero para el caso de redondos de acero desnudo. Puede comprobarse, por comparación entre ambas, que la eficacia inhibidora de los nitritos es sensiblemente mayor sobre el acero que sobre el acero galvanizado.

En la Fig. 92 trata de establecerse una comparación más detallada entre los efectos protectores de los revestimientos impermeabilizantes sobre el mortero, de la galvanización de las armaduras y de las adiciones de NO_2^- . Bien entendido que se trata de una visión parcial, pues el revestimiento impermeabilizante se aplicó en unas condiciones desaconsejables, sobre un mortero que ya contenía cloruros y sobre el galvanizado no ha llegado a realizarse un estudio sistemático.

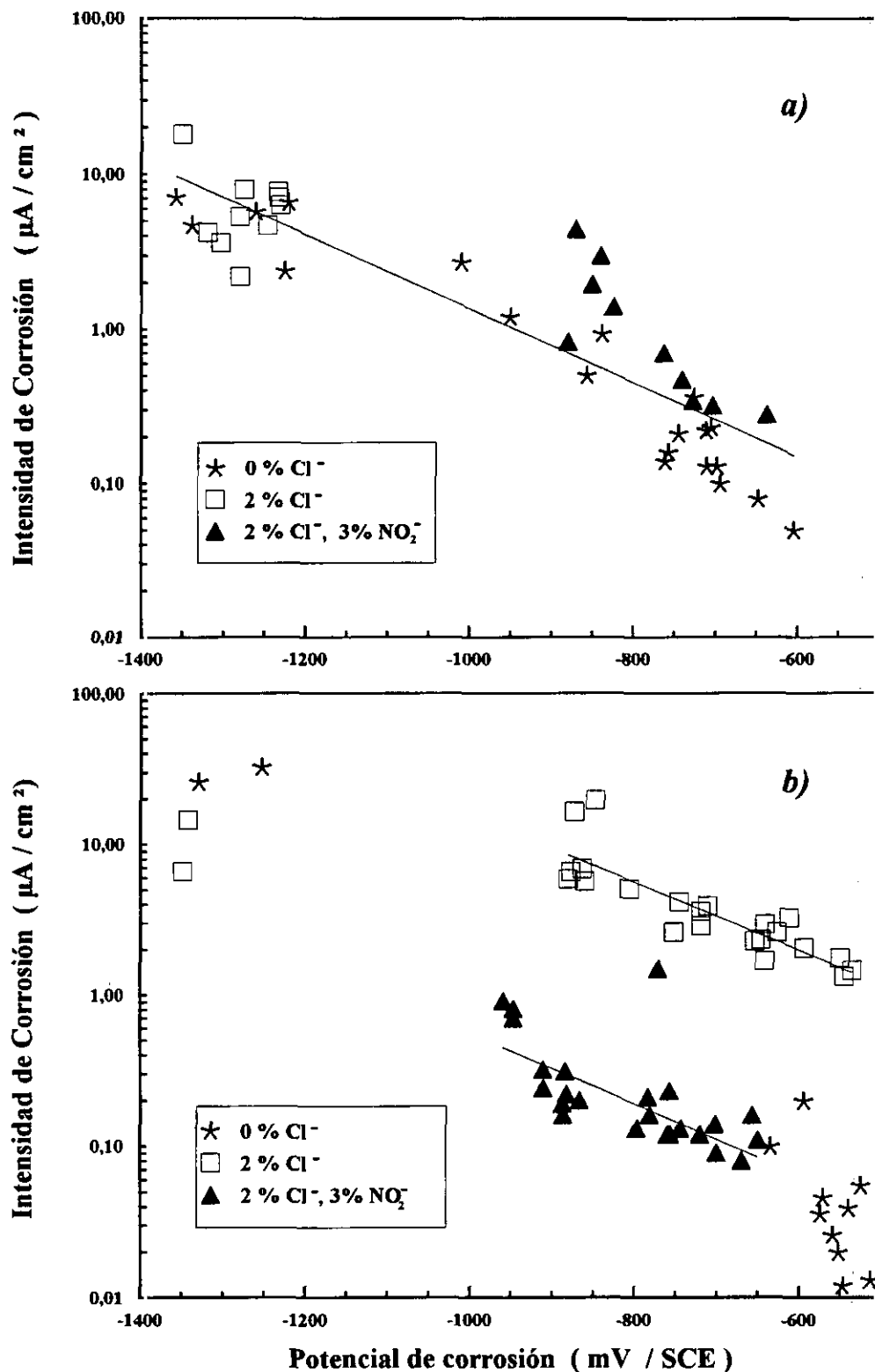


Fig. 90.- Relación entre las i_{corr} y los E_{corr} : a) en el caso del acero galvanizado expuesto en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin aditivos, con Cl^- y con $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$, y b) en morteros con idénticas adiciones.

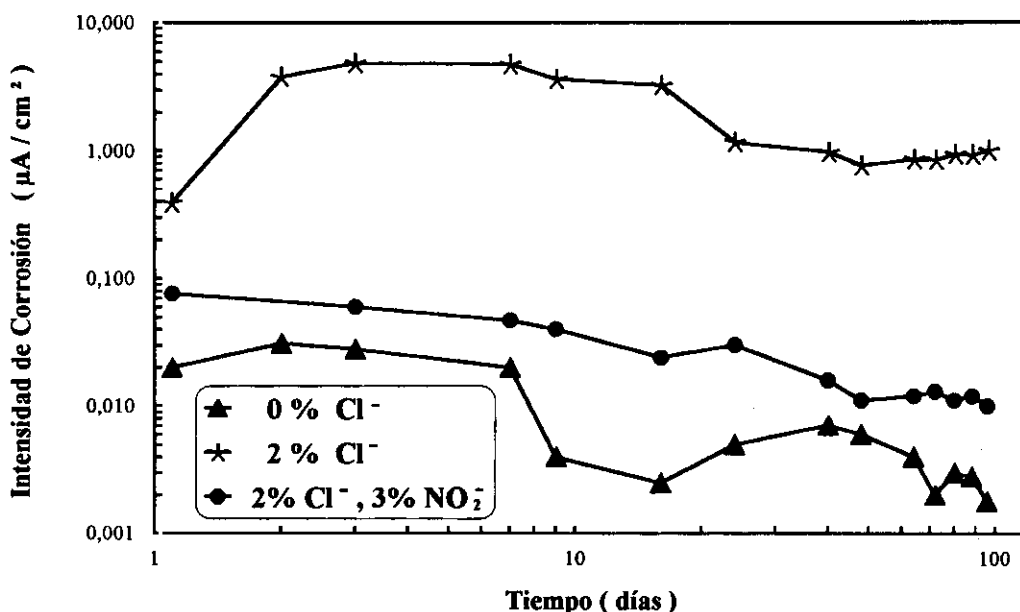


Fig. 91.- Evolución de la i_{corr} de probetas de mortero con redondos de acero desnudo durante el periodo de curado en una atmósfera de HR muy elevada.

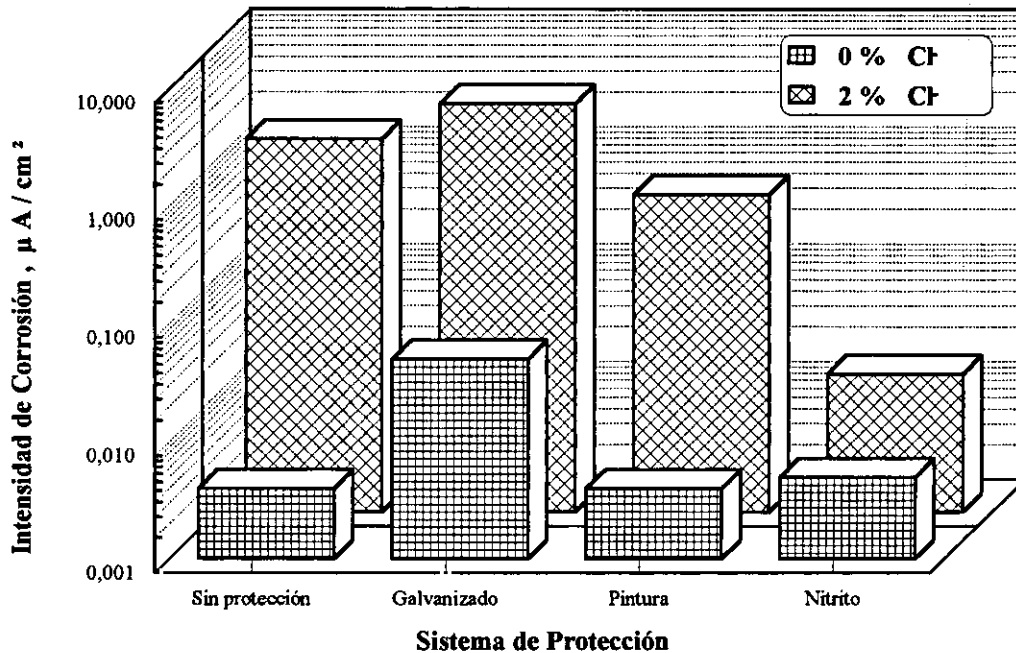
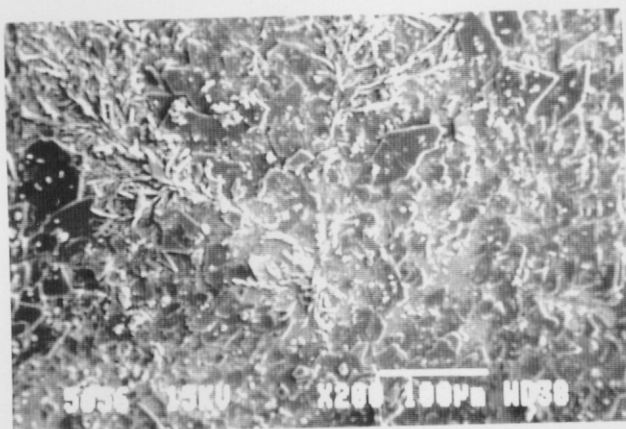
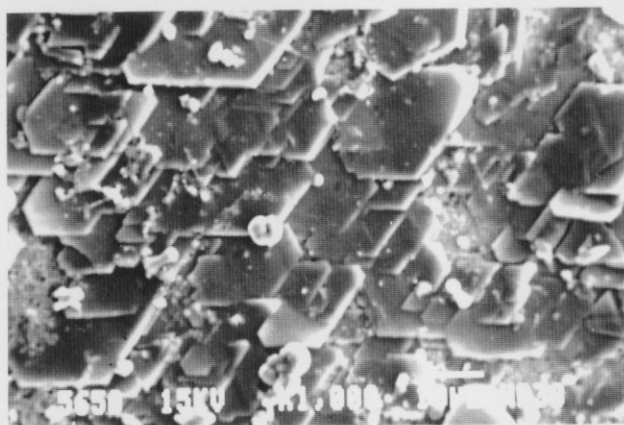


Fig. 92.- Comparación de los efectos protectores contra la acción agresiva de los cloruros de las adiciones de nitrito, el galvanizado de las armaduras, y del encapsulamiento del mortero con revestimientos impermeables de resina epoxi. Resultados al término de un periodo de exposición de 30 días.

La observación con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de los productos de corrosión del galvanizado revela la superficie cubierta casi totalmente por placas poligonales en el caso de la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin Cl^- (Figs. 93a y 93b). Aparecen también algunas zonas aisladas en las que se observa la coexistencia de dos productos de corrosión de morfología muy diferente (Fig. 93c).

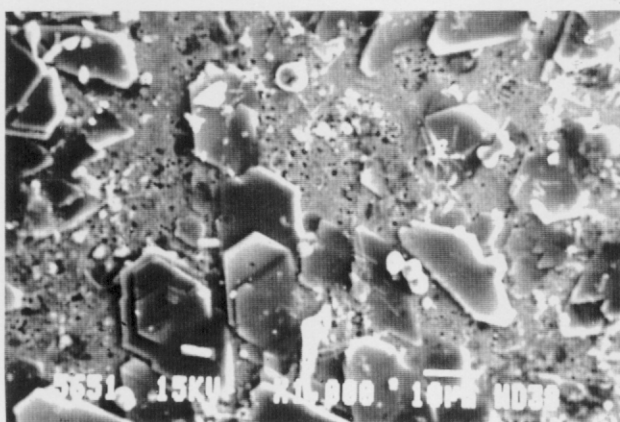


a)



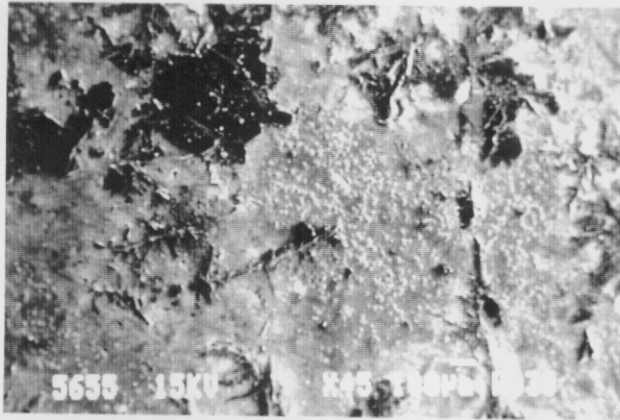
b)

Fig. 93.- Topografía superficial, obtenida con el MEB, de la superficie de acero galvanizado expuesto en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$: a) vista general, x200; b) detalle de las láminas poligonales, x1000, y c) área en la que coexisten dos productos diferentes de corrosión, x1000.

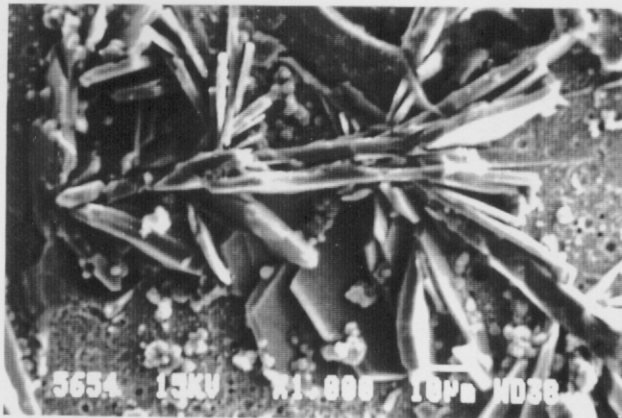


c)

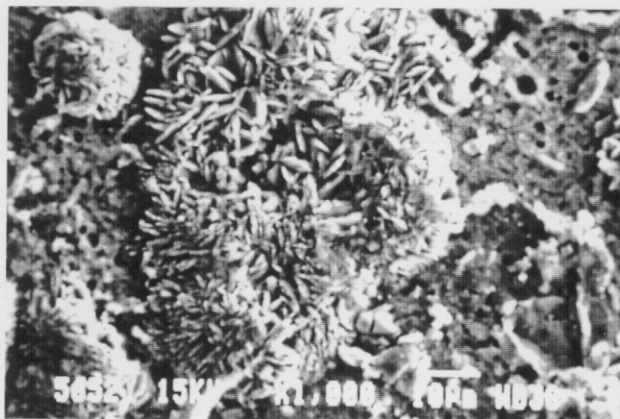
En la solución con Cl^- aumenta considerablemente la fracción de superficie sin proteger por las placas poligonales (**Fig. 94a**), aunque siguen estando presentes en áreas aisladas (**Fig. 94b**) y aparecen, también, conglomerados de pequeños cristalitas laminares o aciculares (**Fig. 94c**).



a)



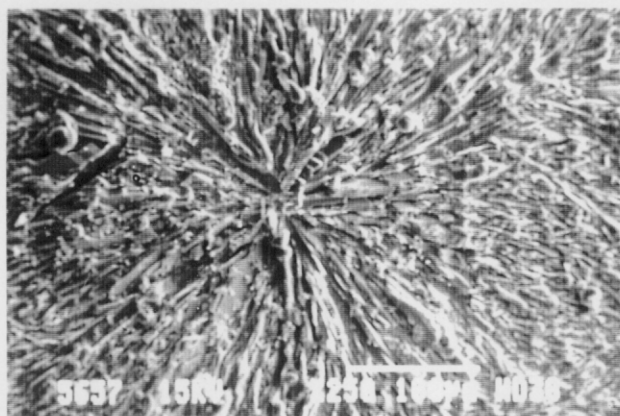
b)



c)

Fig. 94.- Topografía superficial, obtenida con el MEB, de la superficie de acero galvanizado expuesto en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un 2% Cl^- : a) área de la superficie sin placas poligonales, x45; b) detalle de un grupo de placas poligonales, x1000, y c) área cubierta de conglomerados de pequeños cristalitas laminares o aciculares, x1000.

En presencia simultánea de Cl^- y NO_2^- la superficie del galvanizado se presenta cubierta, prácticamente en su totalidad, por cristales poligonales más pequeños y densamente aglomerados (Figs. 95a y 95b).



a)

Fig. 95.- Topografía superficial, obtenida con el MEB, de la superficie de acero galvanizado expuesto en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un 2% Cl^- + 3% NO_2^- : dos aspectos mostrando placas poligonales yuxtapuestas que cubren toda la superficie: a) x250 y b) x 150.



b)

El análisis por EDX muestra que en la composición de las placas poligonales entra una proporción considerable de Ca (Fig. 96a), revelando que, de acuerdo con la bibliografía,^{38,139,140} se trata de cristales de hidroxincato cálcico. El Ca no entra, en cambio, en la composición de los productos de corrosión situados entre las láminas, ni en la de los conglomerados aciculares (Figs. 96b y 96c), indicando que en ambos casos se trata, muy probablemente, de formaciones de óxido de cinc^{139,140}.

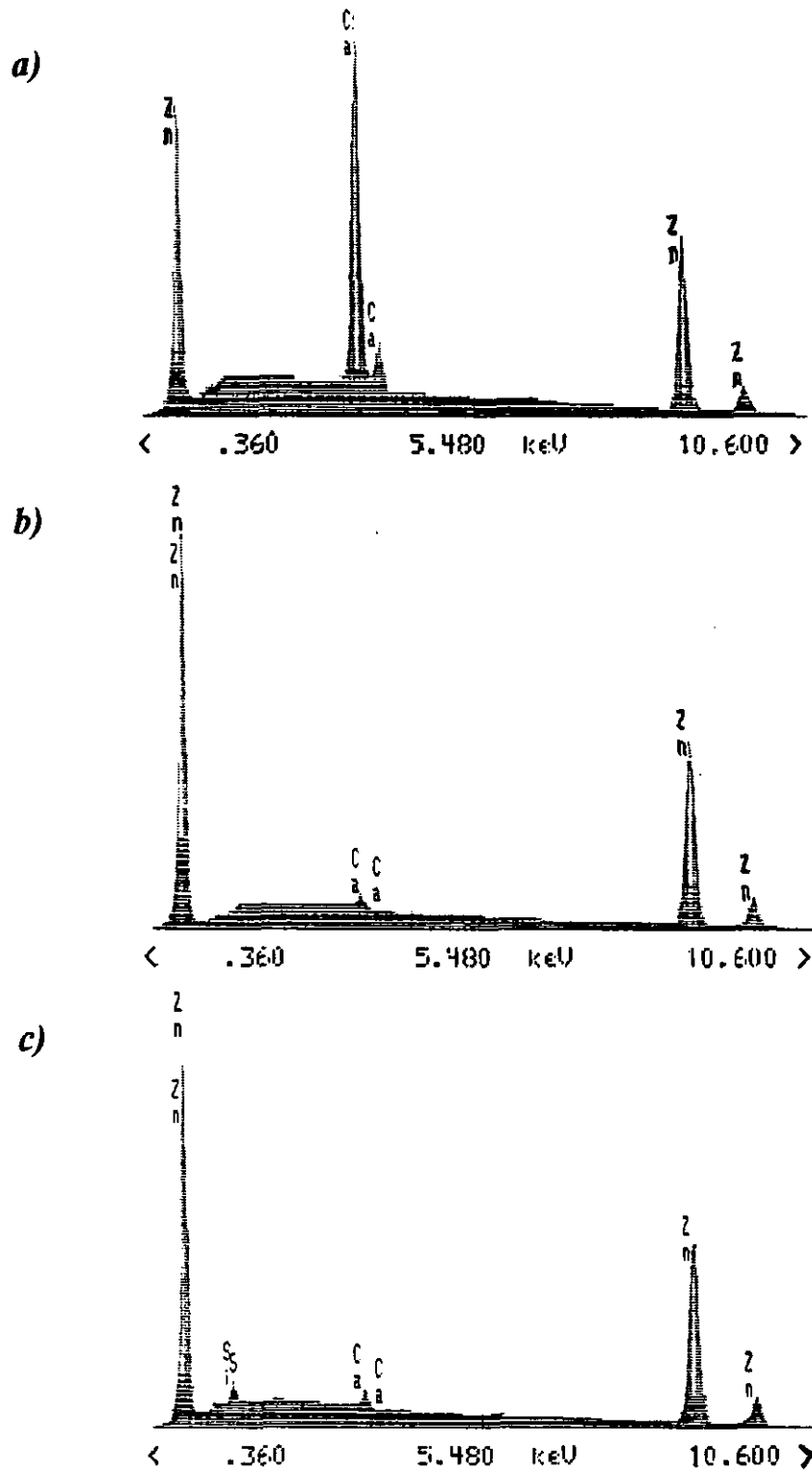


Fig. 96.- Análisis por EDX de los productos de corrosión desarrollados sobre el galvanizado: a) en el centro de una de las placas poligonales de la figura 93b; b) en el producto de corrosión situado entre las placas poligonales de la figura 93c, y c) en los conglomerados aciculares de la figura 94c.

4.2.7 ENSAYOS A ESCALA INTERMEDIA ENTRE EL LABORATORIO Y LAS ESTRUCTURAS REALES

Con el cambio de escala, al pasar de las pequeñas probetas de $8 \times 5,5 \times 2$ cm a la losa de considerable tamaño, $100 \times 60 \times 10$ cm, de la Fig. 22, se mantiene el tipo de respuesta y el orden de magnitud de las i_{corr} , si se mantienen la naturaleza y cuantía de los factores de corrosión. La Fig. 97, muestra los E_{corr} en las distintas barras y puntos del esquema de la Fig. 23. Las variaciones son totalmente lógicas, desde valores nobles, típicos del estado pasivo en las zonas sin aditivos o con $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$, a otros mucho más negativos, característicos del estado pasivo en la zona con Cl^- . Asimismo, los E_{corr} muy negativos en toda la longitud de las barras 11, 12 y 13, que atraviesan zonas con los 3 tipos de morteros es también normal, pues los macropares galvánicos formados arrastran el potencial de las áreas pasivas, tremendamente polarizables, hasta igualarlos, prácticamente, al de las áreas activas, que sufren una polarización insignificante.

Un mapa semejante, pero de i_{corr} , se representa en la Fig. 98. Las medidas se han efectuado con un corrosímetro basado en el confinamiento de las señales eléctricas^{136, 137, 138}, dado que, si no se toman precauciones especiales, las señales eléctricas se dispersan, atenuándose progresivamente hasta anularse, a partir del borde del contraelectrodo utilizado para imponer la señal y no se puede calcular i_{corr} , al ignorar la superficie del electrodo de trabajo (armadura) que interviene en la respuesta del sistema. Como ocurría con el E_{corr} , también se obtienen unos valores lógicos de i_{corr} elevados en las zonas con Cl^- y mucho menores bajo el mortero sin aditivos, o donde el NO_2^- contrarresta su efecto.

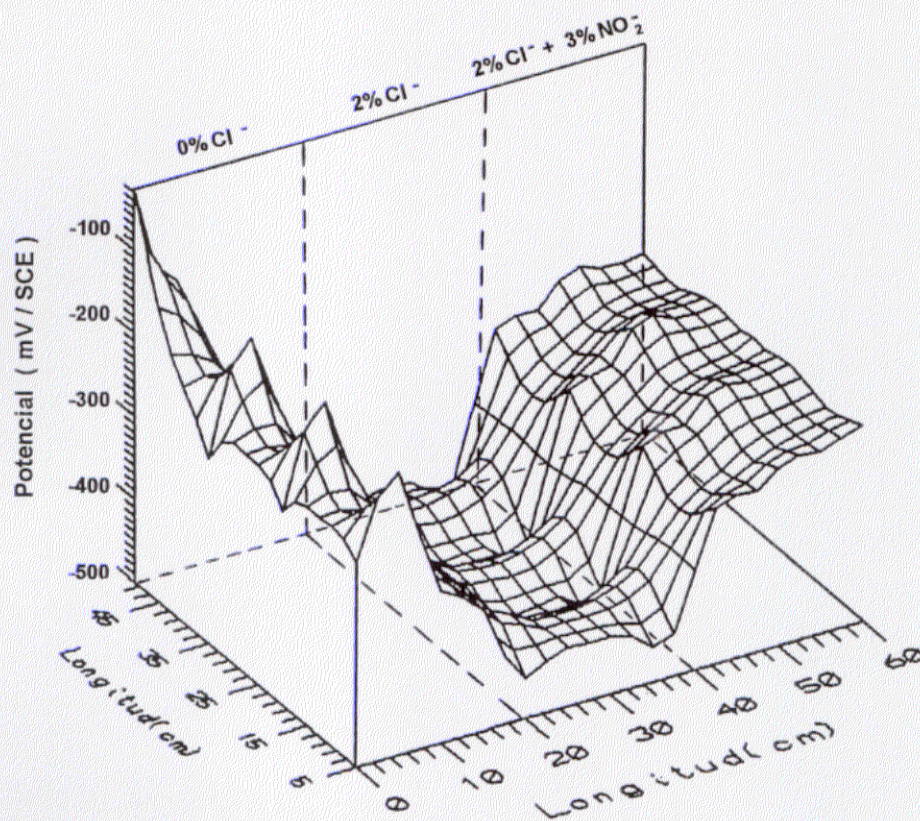


Fig. 97.- Mapa de potenciales de la losa de la figura 22.

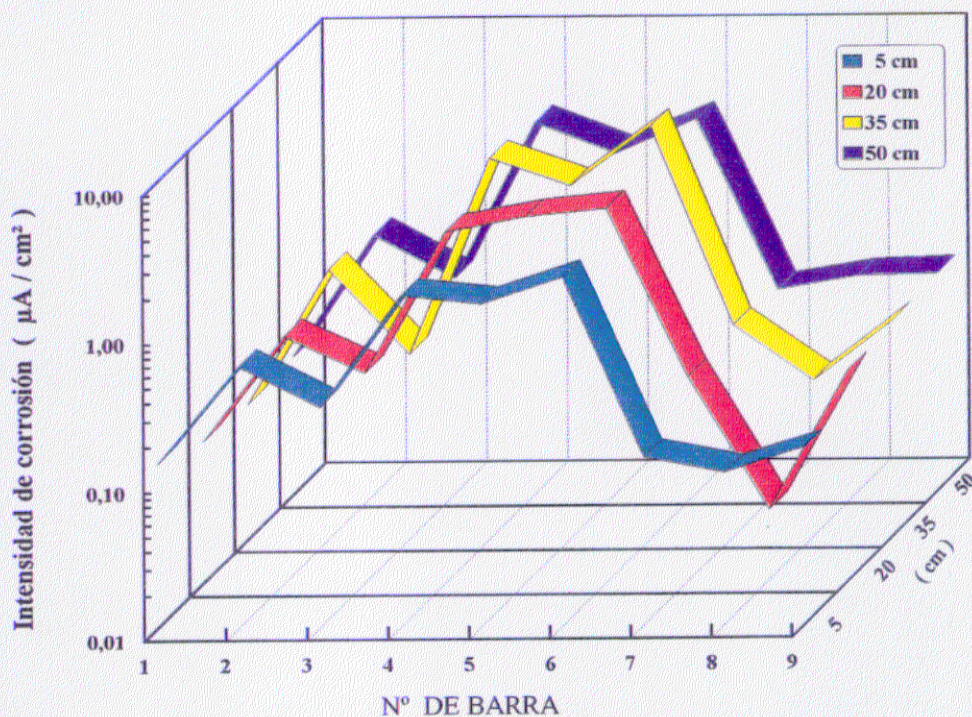


Fig. 98.- Mapa de i_{corr} de la losa de la figura 22.

Cuando se forman macropares galvánicos entre las barras 1, 2 o 3 embebidas en mortero sin aditivos y la barra 4 que lo está en la zona con adición de un 2% Cl^- , se producen en las barras pasivas los cambios de potencial que pueden observarse en la Fig. 99, evolucionando simultáneamente las I_g de los macropares hacia valores decrecientes con el tiempo, si bien tienden hacia una estabilización progresiva, tal como puede apreciarse en la Fig. 100, en la que se dan los datos por unidad de superficie, a efectos de facilitar una comparación con los valores de i_{corr} , en ausencia de macropares galvánicos.

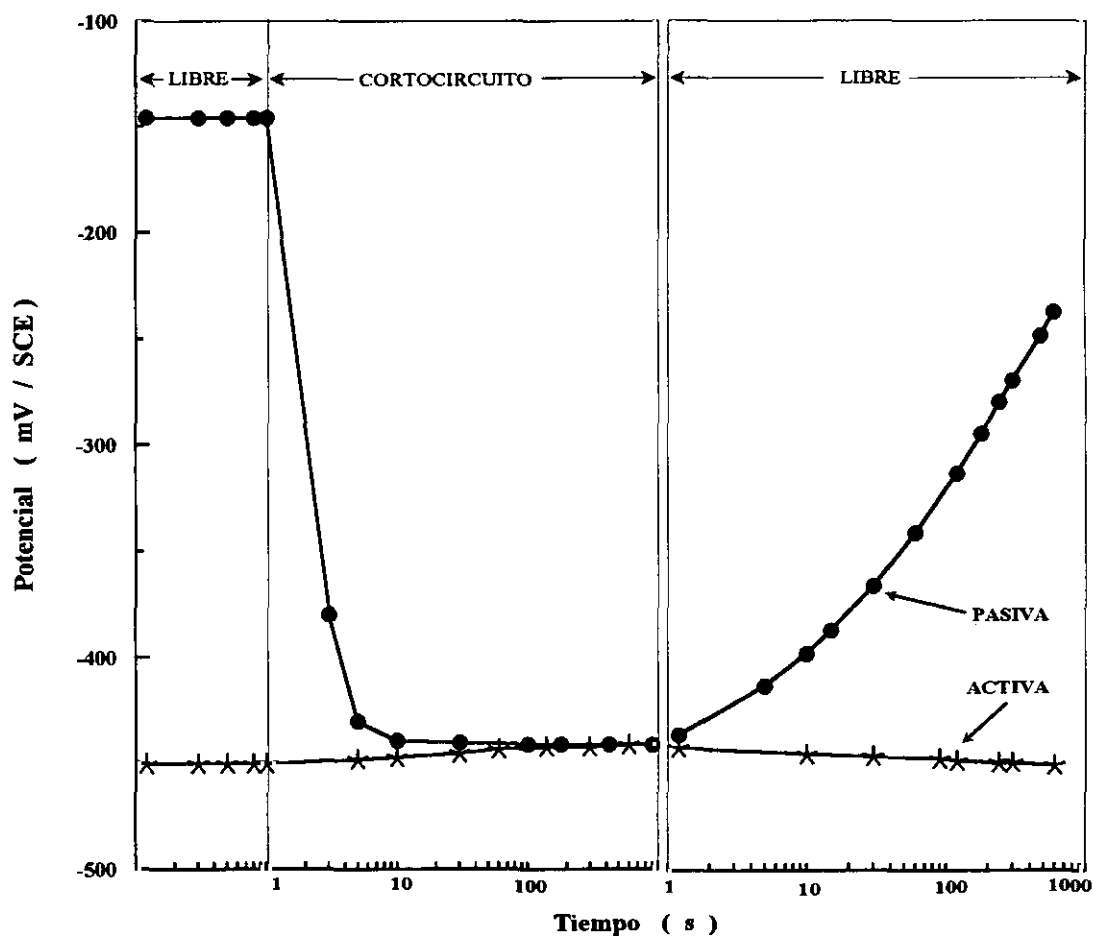


Fig. 99.- Variación de de los E_{corr} de las barras pasivas al cortocircuitarlas con otra barra situada en la zona con un 2% Cl^- .

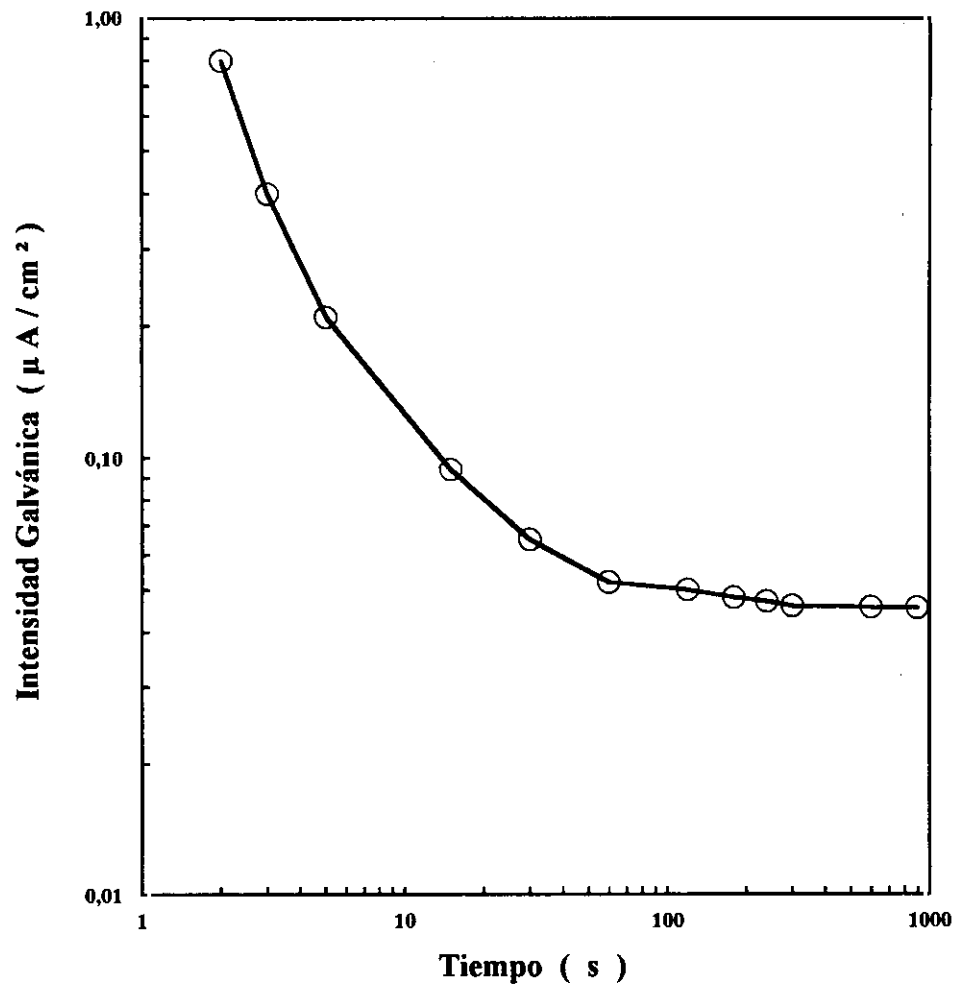


Fig. 100.- Variación de la i_g , medida con un MRC entre las barras embebidas en mortero sin aditivos y otra situada en la zona con un 2%Cl⁻.

5. DISCUSION DE RESULTADOS

5.1. ENSAYOS EN SOLUCION

5.1.1. DETERMINACION DE LOS POTENCIALES CRITICOS

Con el modelo de célula esquematizado en la Fig. 19, se toma en cuenta que la corrosión de las armaduras ocurre en un medio heterogéneo, con innumerables resquicios, y se ha podido demostrar que la iniciación espontánea del proceso de corrosión localizada en el estado activo, en el sistema *acero/Ca(OH)₂/Cl⁻*, requiere la presencia simultánea de cloruros, oxígeno disuelto y heterogeneidades superficiales ^{9, 10, 142}. Este modelo de célula se ha mostrado muy útil para determinar el umbral de NO₂⁻ necesario para asegurar la permanencia del estado pasivo (Figs. 24-26).

La presencia de oxígeno disuelto y resquicios generan pilas de aireación diferencial, que la concurrencia de cloruros transforma en pilas de pH diferencial, entre las áreas ocluidas y las exteriores a los resquicios, hasta provocar la rotura de las capas pasivantes (Figs. 24, 25 y 26).

La adición de NO_2^- , por encima de un cierto umbral crítico de concentraciones, impide este proceso, presumiblemente porque el inhibidor reduce la corriente galvánica (Fig. 26), entre las áreas ocluidas y las exteriores al resquicio, en magnitud suficiente para impedir el fenómeno de acidificación local.

La participación de las pilas de aireación diferencial, tanto en el estado activo como pasivo, queda demostrada por el hecho de que las curvas E_{corr} vs. $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ se diferencian claramente en función de la presencia o ausencia de resquicio (Fig. 24). El salto brusco del potencial entre los valores 0,1 y 1, aproximadamente, de la relación molar $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$, revela el umbral de inhibidor necesario para preservar el estado pasivo, algo menor, como era previsible, en las probetas planas que en las provistas de resquicio. En buena lógica, si la homogeneidad perfecta fuera posible en la interfase metal electrolito, no debería producirse la transición hacia el estado activo, porque no se generarían pilas de aireación diferencial. Pero tal posibilidad es utópica, siempre existen heterogeneidades, aunque sean mucho menores que las debidas a los resquicios, bien en los bordes de las probetas, en los de la cinta adhesiva que delimita el área del electrodo de trabajo o, al menos, de las dimensiones del espesor de las capas pasivantes, debidas a defectos en las mismas ¹⁴¹.

El E_{corr} suministra una información importante sobre el estado activo o pasivo de una estructura, aunque exclusivamente cualitativa y, a veces, muy confusa, sobre todo cuando coexisten pequeñas áreas activas con grandes superficies, relativamente hablando, pasivas. La medida de la R_p ofrece mucho mayor garantía, aparte de aportar un índice cuantitativo de la velocidad de corrosión. Se produce una variación

brusca de R_p , de unos dos órdenes de magnitud, para el mismo umbral de NO_2^- definido por la variación de potencial (Figs. 24 y 25). La distinción entre el comportamiento de las probetas planas y con resquicios pone de manifiesto que existe un margen de velocidades de corrosión dentro de los estados activo y pasivo, aumentando el ataque con la presencia de resquicios, si bien no existe confusión entre uno y otro estado. Las i_{corr} correspondientes al estado pasivo son de 0,05 y 0,01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, aproximadamente, para las probetas con y sin resquicios y aumentan a 10 y 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ con la transición al estado activo, según puede deducirse de los valores de R_p de la figura 25. A partir de estos datos se deducen eficacias inhibitoras del 98% para las probetas planas y del 99,5% en presencia de resquicios.

Una manera original, más directa y sencilla de determinar el umbral de NO_2^- es a partir de la intensidad del macropar *área del resquicio-superficie exterior* (I_g) (Fig. 26). Se obtiene, además, una indicación cuantitativa de la actividad de las pilas de aireación diferencial en los estados activo y pasivo. Aunque la diferencia de potencial entre ánodos locales y cátodos fuese la misma en ambos estados, la actividad de las pilas es totalmente diferente, unas 100 veces menor en el estado pasivo (Fig. 26), debido a que la polarizabilidad de los ánodos es incomparablemente mayor que en el estado activo. Es decir, la misma diferencia de potencial (debida a las células de aireación diferencial o a otras causas) generan I_g mucho mayores en el acero activo que cuando el ión NO_2^- preserva el estado pasivo.

El umbral crítico de inhibidor determinado es válido sólo para las condiciones específicas ensayadas en esta investigación. Para otras condiciones se ha demostrado que, para muchos inhibidores, se establece

una relación entre el $\log C_{inh.}$ y el $\log C_{ag.}$, donde $C_{ag.}$ es la máxima concentración del ión agresivo que se tolera para una concentración de inhibidor $C_{inh.}$ ^{143, 144}.

Mientras los resultados de las **Figs. 24** y **26** pueden obtenerse sin polarización externa, o con una polarización insignificante (**Fig. 25**), la determinación de los potenciales de ruptura (**Fig. 27**) implica la aplicación de la polarización necesaria para desencadenar la corrosión local. Esta polarización es a veces considerable, de varios centenares de mV. La aplicación de las técnicas electroquímicas esquematizadas en la **Fig. 9** se basa en forzar la aparición de las picaduras, siempre que el fenómeno sea posible, imponiendo la polarización "suficiente". Quiere esto decir que los datos deben manejarse con precaución, para no confundir la posibilidad termodinámica de la corrosión por picaduras con la probabilidad de que las mismas se presenten.

La probabilidad de la corrosión local está más directamente relacionada con la diferencia entre los potenciales de ruptura y corrosión ($E_r - E_{corr}$) que con un determinado valor de E_r . Cuanto mayor sea tal diferencia, tanto menor será la probabilidad de corrosión en resquicios o por picaduras ¹⁰³. Como puede comprobarse en la **Fig. 27**, la diferencia ($E_b - E_{corr}$) es aproximadamente la misma, o ligeramente mayor, que la diferencia existente entre los E_{corr} de las áreas externas a los resquicios y el interior de los mismos (**Fig. 24**), hasta un valor de la relación $[NO_2^-]/[Cl^-] = 0.1$. Para mayores relaciones la diferencia ($E_b - E_{corr}$) aumenta rápidamente hasta que $[NO_2^-]/[Cl^-] \approx 1$. Por lo tanto, el riesgo de corrosión por picaduras será considerable para relaciones $[NO_2^-]/[Cl^-] \leq 0,1$ y muy pequeño para $[NO_2^-]/[Cl^-] \geq 1$, lo

que es consistente con los resultados de las Figs. 24, 25 y 26, obtenidas sin alterar el desarrollo natural del proceso de corrosión.

Hay que tener en cuenta que mientras en los ensayos galvanostáticos a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y en los ensayos potenciocinéticos a $1 \text{ mV}/\text{s}$ (Figs. 9a y 9c, respectivamente), el máximo de la curva potencial-tiempo y el aumento brusco de la intensidad se deben a la destrucción local de las capas pasivantes, en el ensayo de rayado (Fig. 9b) se destruyen mecánicamente las capas pasivantes y el potencial crítico que se obtiene separa la propagación del defecto de la repasivación del mismo. Por consiguiente, en los dos primeros casos se revela el potencial de ruptura o de nucleación de picaduras, E_r , y en el tercero el de repasivación o protección E_{pr} .

Podría haberse determinado también E_{pr} en los ensayos galvanostáticos y potenciocinéticos pero el paso de una corriente de polarización y el tiempo durante el cual ha estado actuando una vez iniciada la picadura introduce variaciones en el tamaño de la misma y se ha preferido eliminar esta incertidumbre y utilizar sólo el E_{pr} de los ensayos de rayado, en los que el defecto siempre es equivalente al espesor de las capas pasivantes.

Se quiere resaltar que, a pesar del distinto significado físico de E_r y de E_{pr} , la diferencia entre ellos es, en el sistema estudiado, reducida (Figs. 27 y 28). Esto quiere decir que el margen de potenciales entre los que se desarrollan las picaduras preexistentes es muy pequeño (Fig. 101) ¹⁰³. Dicho en otras palabras, el área de pasivación imperfecta queda restringida a una estrecha banda de potenciales.

Añádanse, a modo de recordatorio, las orientaciones que los potenciales críticos de corrosión por picaduras proporcionan sobre la probabilidad de aparición del fenómeno ¹⁰³ :

- * Cuanto mayor sea la diferencia $E_r - E_{corr}$ mayor es la resistencia al "pitting" y menos probable su aparición.
- * Si $E_{pr} > E_{corr}$, el metal tendrá capacidad para regenerar la capa de pasivación ante una eventual ruptura de la misma y la repasivación será tanto más fácil cuanto mayor sea la diferencia.
- * Si $E_{pr} < E_{corr}$, el metal o aleación permanecerá en el estado activo una vez destruida la pasividad y las picaduras crecerán sin interrupción.

De acuerdo con las ideas precedentes, el modo más efectivo de evitar la aparición de picaduras por medio de inhibidores de corrosión sería, pues, la selección de aquellos inhibidores que desplacen a E_r y E_{pr} muy por encima de E_{corr} y que reduzcan al mínimo la diferencia $E_r - E_{pr}$.

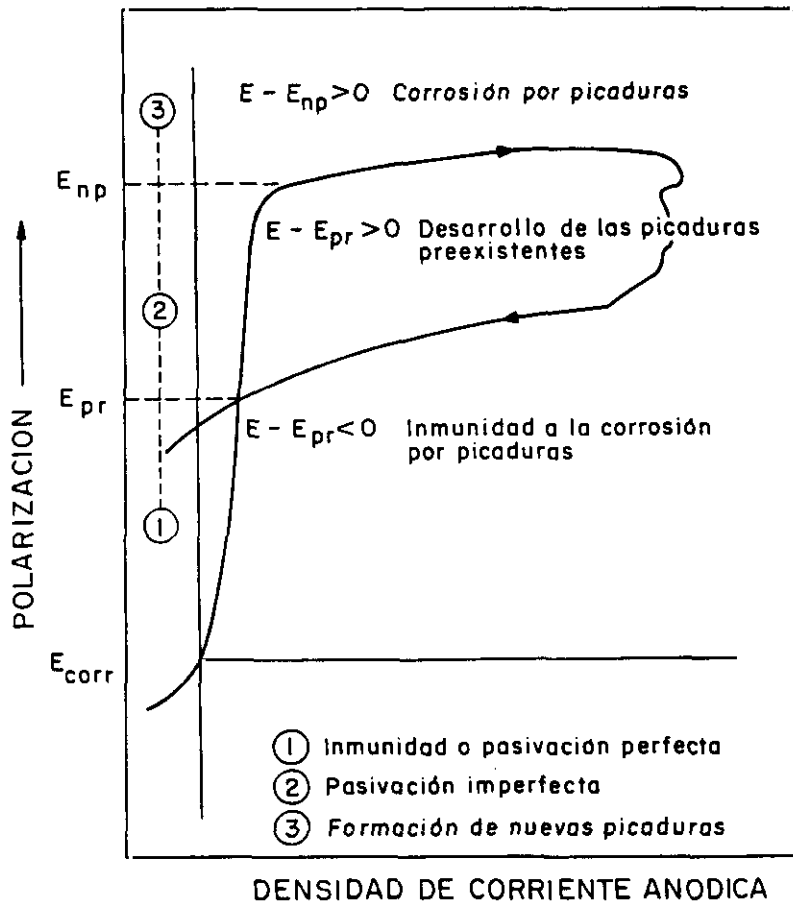


Fig. 101.- Indices de susceptibilidad a la corrosión por picaduras y distintas zonas en que dividen el campo de potenciales.

5.1.2. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS

Al proceso anódico de disolución metálica , o corrosión:



le corresponde un potencial de equilibrio por encima del cual la reacción precedente se desplaza hacia la derecha y la forma estable es la iónica,

resulta inmune a la corrosión (fundamento de la protección catódica). Pues bien, puede considerarse que, en los materiales pasivables existe otro valor en la escala de potenciales que separa el campo de estabilidad de la forma iónica y de un compuesto superficial, cuya naturaleza no se entrará a discutir, responsable de la transición entre los estados *activo* y *pasivo* (Fig. 102)¹⁴⁵.

Teniendo en cuenta que los cloruros, u otros iones agresivos, equivalen a introducir el riesgo de inestabilidad en el estado pasivo del acero, la región de pasividad en los diagramas de Pourbaix se presentará dividida en varias zonas por los potenciales críticos de "pitting", distinguiéndose las de pasividad perfecta, de las de pasividad imperfecta o desarrollo de picaduras preexistentes y la de formación de nuevas picaduras , Fig. 103¹⁴⁶, en una clara extensión a todo el campo de pHs de lo que la Fig. 101 representa para un pH determinado.

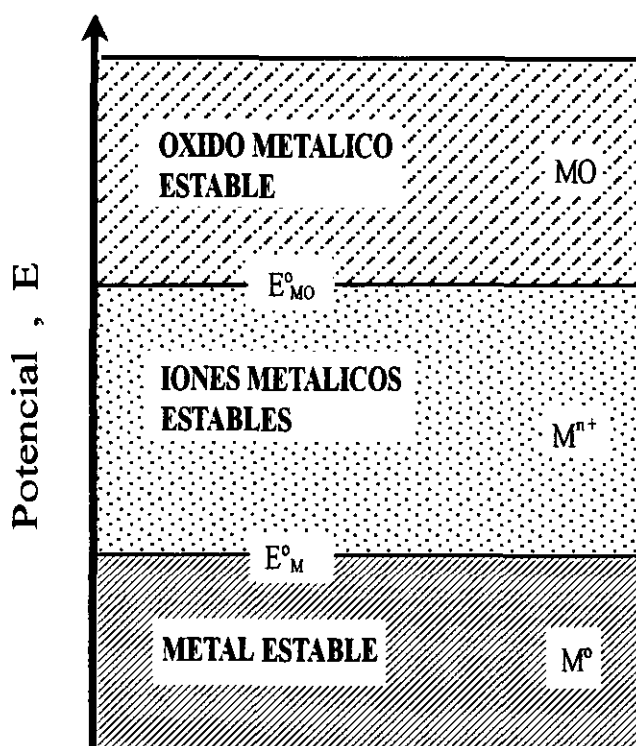


Fig. 102.- Existen potenciales de equilibrio que separan los campos de estabilidad de la forma iónica y del óxido o compuesto pasivante, más elevados que los potenciales que separan los campos de estabilidad de las formas iónica y metálica.

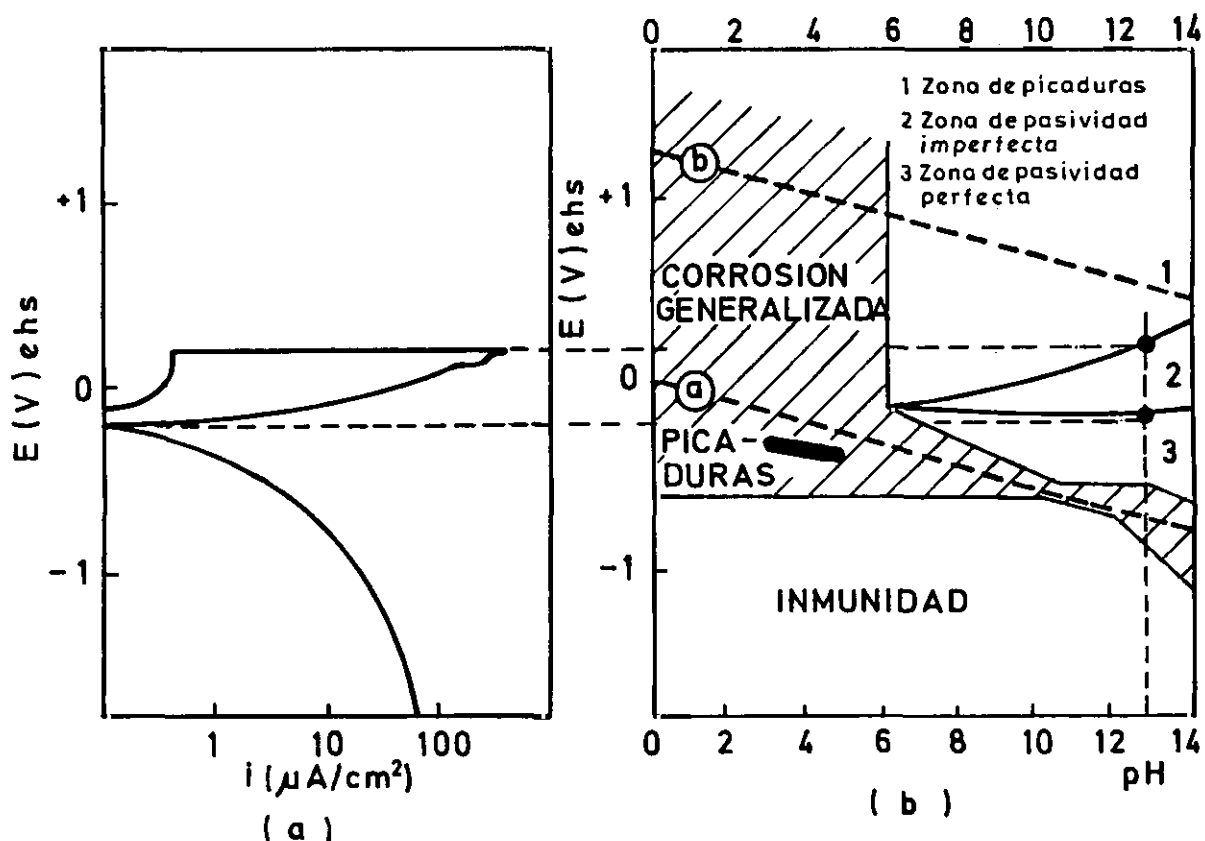


Fig. 103.- Comportamiento del hierro en soluciones acuosas con cloruros. a) Curvas de polarización en soluciones de $\text{pH} \approx 13$ (fase acuosa del hormigón). b) Circunstancias experimentales de inmunidad, de corrosión generalizada, de pasividad perfecta e imperfecta y de formación de picaduras.

De acuerdo con el desplazamiento progresivo que adiciones crecientes de NO_2^- provocan en E_r y E_{pr} hacia valores más positivos (Figs. 27 y 28), es de esperar que la zona de corrosión por picaduras se reduzca, también progresivamente, según se intenta mostrar en la Fig. 104. Por otra parte, previsiblemente también por efecto de los iones NO_2^- , la diferencia $E_r - E_{pr}$ es muy pequeña en el sistema acero/solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{NO}_2^- / \text{Cl}^-$ (Figs. 27 y 28), de modo que la zona de pasividad imperfecta se mantendrá, para el rango de concentraciones de interés del inhibidor, como una estrecha franja en los diagramas potencial-pH (Fig. 104).

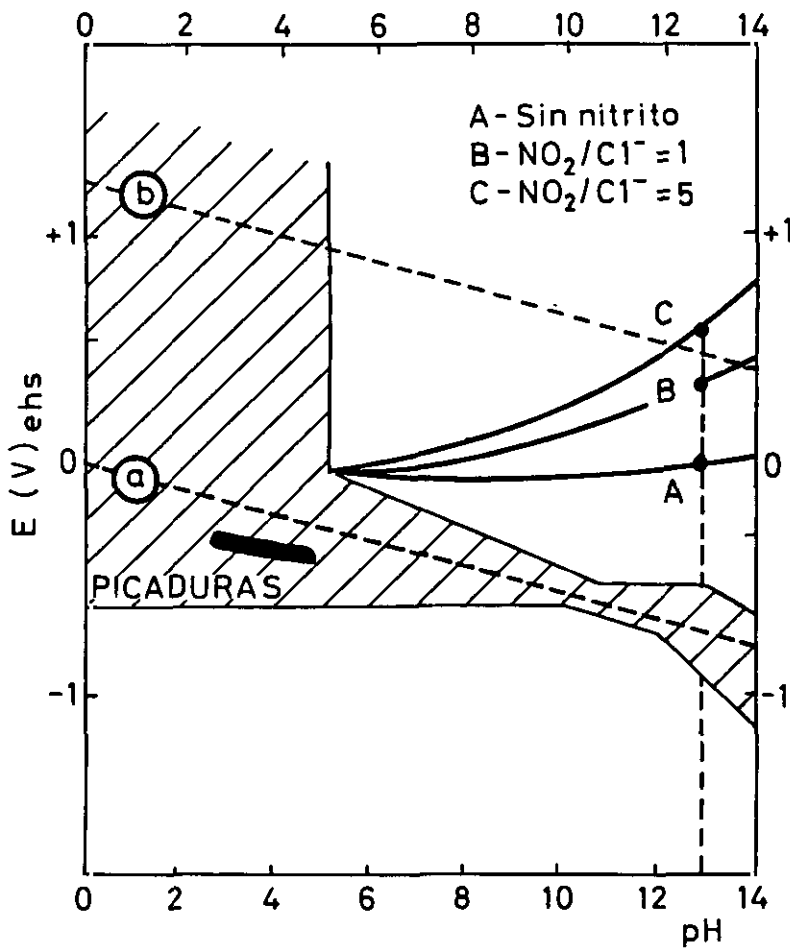


Fig. 104. Influencia del contenido de nitrito en la amplitud de las zonas de picaduras y de pasivación imperfecta del sistema acero / mortero / Cl^- .

Los esquemas de la Fig. 105 tratan de resumir los efectos que la introducción de Cl^- y de $Cl^- + NO_2^-$ provocan en las circunstancias de corrosión y pasivación del acero en medios tan básicos como las soluciones saturadas de $Ca(OH)_2$, los morteros de cemento y el hormigón. En ausencia de aditivos se produce una pasividad estable, por encima del potencial crítico de pasivación (Fig. 105a). La presencia de Cl^- , destruye la estabilidad del estado pasivo para ciertos valores del potencial, dividiendo la zona de pasividad en tres partes, que en el sentido creciente de potenciales (Fig. 101) son: de pasividad perfecta, de

pasividad imperfecta o inestable y de picaduras (esquema de la **Fig. 105b**), restringiendo sustancialmente el dominio de la pasividad perfecta. La introducción de un inhibidor adecuado, como el NO_2^- , y en concentración suficiente, desplaza las zonas de picaduras y de pasividad imperfecta hasta valores tan elevados del potencial que, en la práctica, se excluye el riesgo de corrosión por picaduras (**Fig. 105c**). Concentraciones inadecuadas del inhibidor conducirían a toda la gama de situaciones intermedias entre los esquemas de la **Fig. 105 c) y b)**.

Las distintas situaciones pueden representarse, para un único pH, que en las zonas bien aireadas externas a los resquicios se situará en torno a 13 en los orteros y hormigones, en una forma mucho más sencilla en una escala de potenciales (**Fig. 106**) que, a semejanza de la **Fig. 101**, mostrará las fases a las que se tiende en cada caso.

Después de varias horas, en el interior de los resquicios como los de la **Fig. 19**, expuestos al agua de mar saturada de Ca(OH)_2 , sin nitrito o con insuficiente concentración de nitrito, aparecen productos de corrosión de tonalidades verdosas, permaneciendo las áreas externas, bien aireadas, sin signos de corrosión. Este aspecto de los productos de corrosión es típico de los compuestos ferrosos, formados bajo condiciones de limitada disponibilidad de oxígeno. Al final del ensayo se detectaron valores de pH de 4-5 en el interior del resquicio, mientras que externamente se mantenía el valor de 12,6, correspondiente a las soluciones saturadas de Ca(OH)_2 . Extraídos el líquido y los productos de corrosión del resquicio, estos adquirirían el típico color pardo-amarillento de la herrumbre y el pH de aquél descendía hasta valores en torno a 2.

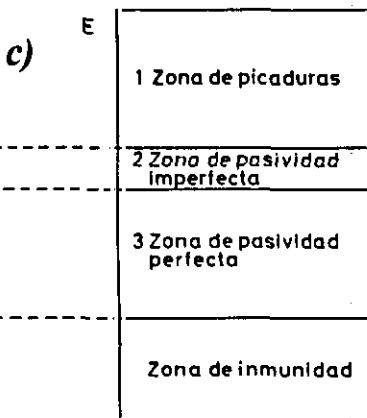
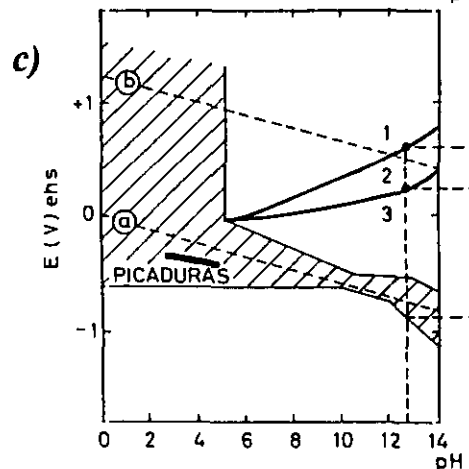
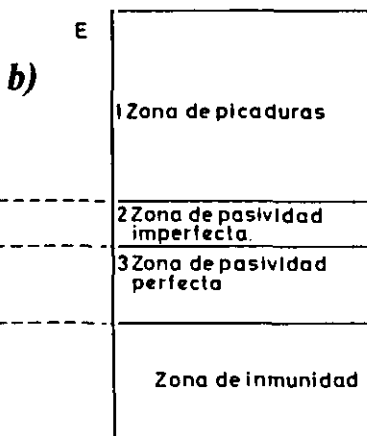
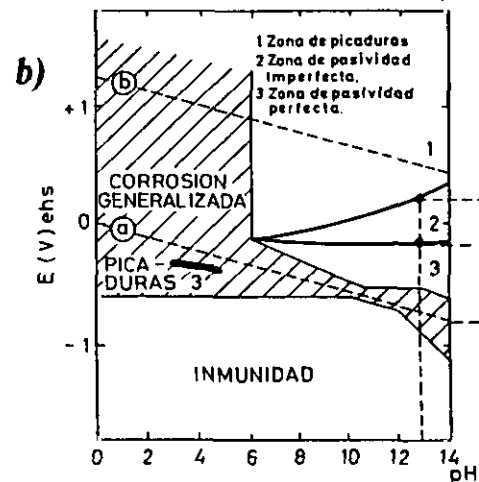
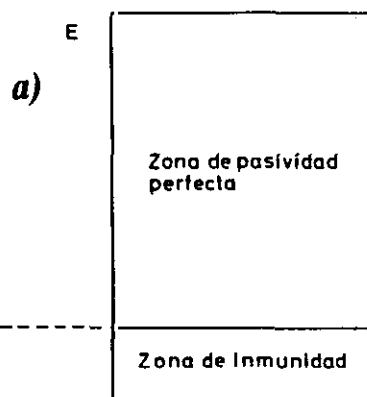
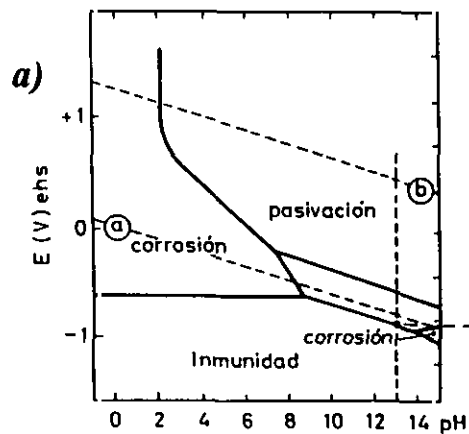


Fig. 105.- a) Comportamiento del hierro en soluciones exentas de cloruros. b) Efecto de los iones cloruros en las dimensiones de las zonas de corrosión por picaduras, de pasivación imperfecta y de pasivación perfecta. c) Efecto de los NO_2^- en las mismas zonas.

Fig. 106.- División del campo de potenciales a $\text{pH} \approx 13$ cloruros: por el E_{corr} y los potenciales críticos de corrosión por picaduras, a) soluciones sin Cl^- , b) soluciones con Cl^- y c) soluciones con Cl^- y NO_2^- .

Todo esto no hace sino confirmar que la microquímica del interior de los resquicios no guarda ninguna relación con la global de la solución, a causa de las reacciones de hidrólisis ácida de los productos primarios de la corrosión, algo ya demostrado por muchos investigadores para las picaduras desarrolladas en numerosos metales ¹⁴⁷⁻¹⁵¹. En las Figs. 103-105 se ha representado la ubicación de las picaduras en negro, en la zona de potencial y pH que les corresponde de acuerdo con la bibliografía y los datos experimentales propios. La situación puede ser representativa de lo que sucede en todos los casos en que la corrosión se produce en resquicios, picaduras, grietas, cavidades, bajo depósitos, o en cualquier otra circunstancia que propicia la existencia de zonas ocultas con acceso restringido de oxígeno¹⁴⁶. El potencial del metal en estas singularidades geométricas está situado por debajo de la línea a, que representa los estados de equilibrio entre el agua y el hidrógeno gas a la presión de una atmósfera; en estas condiciones el hierro se corroe con desprendimiento de hidrógeno.

Además de la reducción catódica del oxígeno disuelto en la fase acuosa de los poros del hormigón hay que contar, por lo tanto, en las estructuras de hormigón armado activadas por la presencia de cloruros, al menos con otra semirreacción catódica alternativa, propiciada por la acidificación local en la interfase acero-hormigón y que supone la siguiente secuencia de etapas (Fig. 107) ^{9, 142}.

* Establecimiento de pilas de aireación diferencial en los resquicios.

- * Enriquecimiento progresivo de los resquicios en iones cloruros y acidificación, también progresiva, de los mismos.
- * Rotura local, pero múltiple, de la pasividad.
- * Establecimiento de una cinética rápida y de un equilibrio estacionario dentro de los resquicios, con independencia de la composición global del medio.

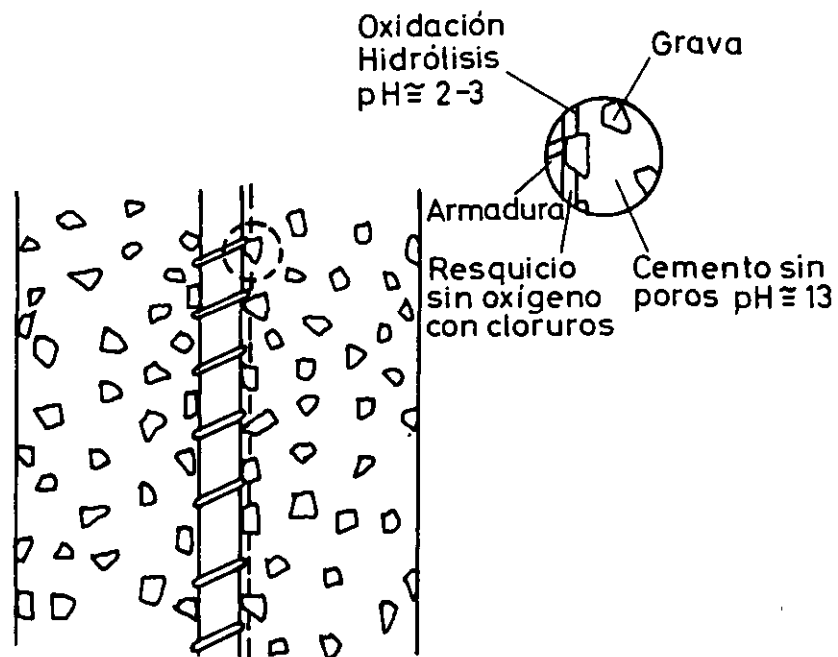
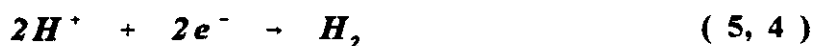
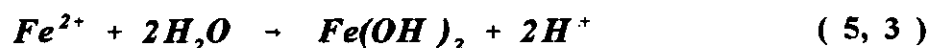


Fig. 107.- Corrosión en un hormigón armado contaminado con cloruros, en un ambiente húmedo y con suficiente disponibilidad de oxígeno.

El establecimiento de fuertes gradientes de pH entre los resquicios y las zonas externas podría ocasionar, al comienzo del fenómeno, la precipitación intermedia de un oxihidróxido, o de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que, actuando como membrana semipermeable, aislaran ciertas zonas

muy ácidas, con reducción de protones como semirreacción catódica, del resto del medio. En dichas zonas podría desarrollarse un proceso global de corrosión de acuerdo con las reacciones parciales siguientes:



sin cambios significativos de pH a lo largo del tiempo, es decir, manteniéndose las condiciones de acidificación local.

La teoría de la acidificación local presupone la presencia de ciertos iones específicos, generalmente aniones de ácido fuerte como los Cl^{-} , sin cuya presencia la reacción (5, 2), u otra que conduzca a la formación de productos de corrosión sólidos, tiene lugar directamente sobre la superficie metálica, conduciendo a la repasivación de la misma y paralizando el proceso de corrosión ^{141, 152}.

El proceso según el cual los iones Cl^{-} pueden influenciar las reacciones en la interfase **acero/hormigón** admite también otras interpretaciones ^{153, 154}. La teoría de la adsorción considera que los iones Cl^{-} se adsorben sobre la superficie metálica, preferencialmente a los iones hidroxilo, siendo posible que desplacen también a otras especies pasivantes. La mayor velocidad de corrosión del hierro con cloruros adsorbidos puede resultar en la formación de complejos solubles y conducir así a la formación de picaduras. La teoría de la película de óxido

pasivante sugiere que los iones Cl^- penetran mucho más fácilmente a través de ella que lo hacen otros aniones. La penetración tiene lugar a través de poros y otros defectos de las películas y acaba generando picaduras. Ambos mecanismos proponen la formación de elevadas concentraciones locales de cloruros que acidifican las picaduras por reacciones de hidrólisis; de forma que la cinética de difusión de los iones Cl^- dentro del hormigón y en particular su comportamiento en la interfase **acero/hormigón** es determinante.

Según estos enfoques la acidificación de las picaduras es una consecuencia de la rotura de la pasividad y no, como considera la teoría de la acidificación local, la causa. En lo sucesivo se considerará que el mecanismo sigue las etapas previstas en la teoría de la acidificación local esquematizadas en la **Fig. 107**¹⁴².

5.1.3 PERMANENCIA DEL EFECTO PROTECTOR DE LOS NITRITOS

Se considerará este aspecto como si se tratara de soluciones, porque se focaliza la atención hacia el análisis de las sustancias iónicas presentes en las soluciones lixiviantes y no sobre las fases sólidas, armaduras u hormigón.

La permanencia del efecto inhibitor de los nitritos sobre la corrosión de las armaduras a lo largo del tiempo sigue siendo la principal duda que se plantea, sobre la, por otra parte, probada eficacia de los nitritos en los más variados ambientes. No se va a entrar a discutir si el ión NO_2^- se oxida a NO_3^- o se transforma en otra especie más reducida, se va a prestar más atención a los efectos que a los mecanismos. La

permanencia de la capacidad inhibidora del NO_2^- en viguetas expuestas a la intemperie al cabo de 12 años ^{64, 66}, inclina a pensar que, al menos en estructuras aéreas, debe permanecer como tal. Pero el NO_2^- se preconiza por sus defensores como la solución ideal para controlar la corrosión de las estructuras de hormigón armado en ambientes especialmente agresivos, como el uso reiterado de sales de deshielo, atmósferas marinas o, incluso, el agua de mar ^{62, 67}.

Como realmente son contradictorias las expectativas que suscitan distintos trabajos, unos que se apoyan en la pequeña permeabilidad del hormigón para "prometer" la protección permanente de las estructuras y otros que, "a pesar" de dicha reducida permeabilidad, extraen los cloruros mediante un ánodo externo aplicando polarizaciones suficientemente grandes ⁵⁵, o introducen inhibidores catiónicos utilizando polarizaciones catódicas intensas de las armaduras ⁵⁶, se ha querido comprobar hasta que punto la supuesta barrera física del hormigón actúa como tal en las estructuras sumergidas, las condiciones, en principio, más desfavorables, con vistas a una posible extracción de los inhibidores.

Las **Figs. 29-35** confirman, desgraciadamente, la base real de los temores acerca de una posible lixiviación de las sustancias disueltas en la fase acuosa de la red de poros del hormigón, tanto más rápidamente cuanto mayor es la frecuencia de renovación del agua, utilizada como fluido extractor. En la práctica las condiciones serían incluso más desfavorables, pues lo más frecuente en las estructuras sumergidas sería la renovación continua del agua que las baña.

Al cabo de 30 días de inmersión se extrae en torno al 80% del inhibidor al renovar cada 3 días los 300 cm³ de agua en que se

sumergían las probetas de mortero (Fig. 29). La adición de estearato como plastificante, para reducir la permeabilidad, no parece dificultar apenas la extracción (compárense las Figs. 29 y 30, por ejemplo). Tampoco se modifican sustancialmente los resultados al aumentar la relación c/a de 1/3 (Fig. 30) a 1/1 (Fig. 29) si bien para dosificaciones muy pobres de 1/8 (Fig. 31) la extracción todavía es significativamente mayor.

La extracción de Cl^- sucede en forma muy semejante (Figs. 32-34), si bien parece que el porcentaje extraído suele ser siempre menor en el caso de los Cl^- que en el de los NO_2^- (Fig. 35), no porque cambie la cinética, sino porque una parte de los mismos ha reaccionado previamente con ciertas fases hidratadas del cemento para dar cloroaluminatos.

En la Fig. 108 se intenta sintetizar todos estos aspectos, reuniendo el efecto de los distintos factores considerados, tanto en la extracción de cloruros como de nitritos. Se aprecia que la frecuencia de renovación del agua es el factor con influencia más acusada, de manera que en las aguas naturales, en renovación continua, se puede predecir la eliminación total de las sustancias iónicas de la red de poros en plazos cortos de tiempo. La extracción debe verificarse preferentemente vía macroporos, pues es más rápida en los morteros con menores relaciones c/a, en los que es de esperar que los macroporos constituyan una fracción mayor de la porosidad total, debido a que la escasez de conglomerante dificulta grandemente la compactación del mortero.

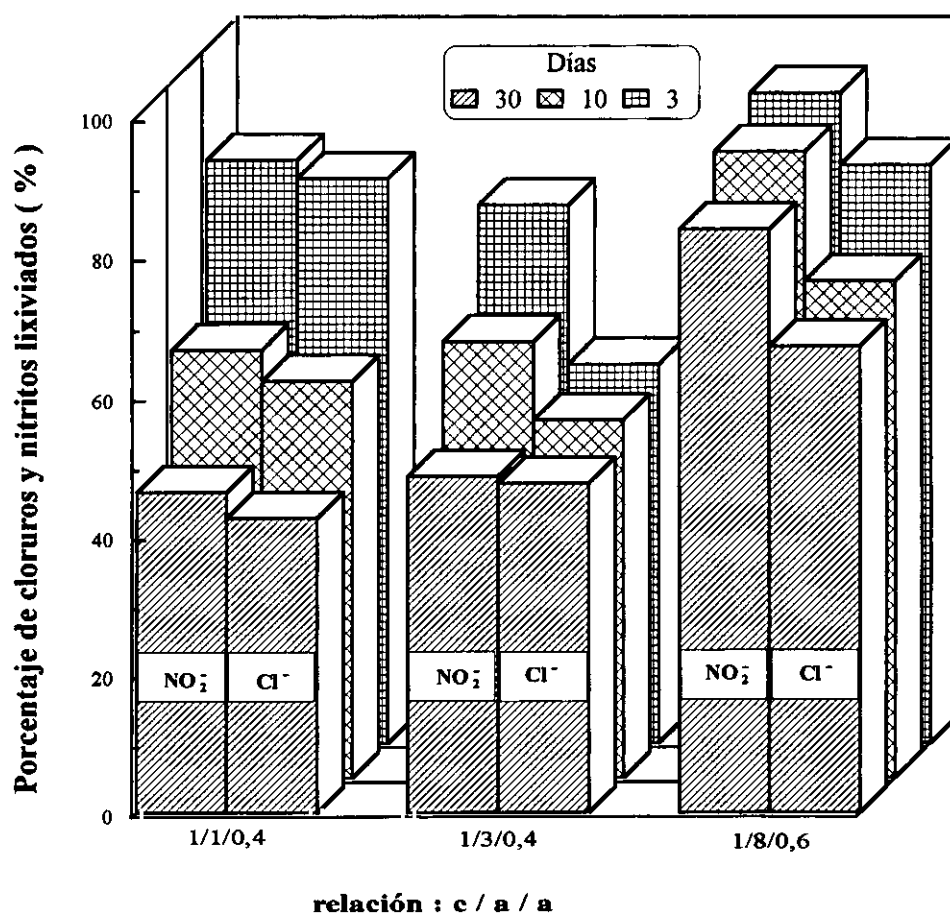


Fig. 108.- Efecto de la frecuencia de renovación del agua destilada y de la relación cemento/arena en la extracción de cloruros y de nitritos de la red de poros, para probetas de mortero amasadas con agua de mar.

Parecería lógico esperar que se agotasen los NO₂⁻ y Cl⁻ más rápidamente para una relación c/a=1/3 que para la relación 1/1 y en ambos sucede lo contrario, quizás porque el exceso de agua de amasado, mayor en la dosificación más rica, deje al evaporarse más cantidad de macroporos intercomunicados.

Afortunadamente, la barrera física resulta mucho más eficaz para evitar la penetración de los agentes agresivos desde el exterior que para mantener las sustancias beneficiosas disueltas en la fase acuosa¹⁵⁵.

Las consecuencias de esta extracción resultan difíciles de predecir cuando el agente lixiviante es agua de río u otro tipo de agua dulce, porque extrae simultáneamente los iones agresivos, los responsables del mantenimiento del pH alcalino y los inhibidores. En todo caso, en tales situaciones no parece justificado el empleo de inhibidores, sobre todo si se considera que aun en el caso de introducir cloruros en el agua de amasado, o en las materias primas, se extraerán antes de que tengan tiempo para causar deterioros de consideración. Pero si parece muy probable que en el caso de aguas de mar o salobres, donde es de esperar una reducción continua de la relación $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$, por extracción del inhibidor y por ingreso de Cl^- desde el medio, el efecto protector de los nitritos desaparezca rápidamente con el tiempo. Comprobada la extracción del NO_2^- en morteros sumergidos (Figs. 29-35), la exposición a medios clorurados, como el agua de mar o la cámara de niebla salina, demuestra que la transición del estado pasivo al activo se produce antes en los morteros "pretendidamente" protegidos con nitritos si han sido previamente lixiviados, que si no se han extraído los NO_2^- (Figs. 51 y 52). Estos resultados confirman que el riesgo de la pérdida de eficacia inhibidora contra el poder despasivante de los cloruros es real en aguas de mar o salobres.

La posibilidad de lixiviación de las sustancias iónicas de la red de poros sugiere el interés de explorar la vertiente positiva del fenómeno, la extracción de cloruros sin necesidad de recurrir a la

imposición de campos eléctricos con ánodos externos, utilizando como cátodos las armaduras⁵⁵. Las esperanzas de proteger estructuras fuertemente corroídas de esta forma no parece muy fundamentada, pues, según demuestran los resultados obtenidos (Figs. 63-66), la capacidad pasivante del hormigón depende del estado superficial del acero y resulta muy perjudicada por la presencia de productos de corrosión (Figs. 63-66), tema, éste, que se analizará con mayor detenimiento más adelante. Pero entra dentro de lo posible que la extracción de cloruros resulte un método de prevención eficaz cuando el grado de deterioro de la superficie sea aún pequeño.

5.1.4. PROSPECCION DE NUEVOS INHIBIDORES

Hasta ahora, el uso de inhibidores del acero en el hormigón, un medio normalmente pasivante, se ha limitado al NO_2^- ⁶⁷. Otros inhibidores o mezclas de inhibidores son mucho menos consideradas, debido a los efectos desfavorables en el ambiente, como es el caso de los cromatos, o en el propio hormigón, como el retardo del fraguado inducido por los fosfatos, o por el óxido de cinc.

Tampoco los resultados obtenidos con los 10 inhibidores o mezclas de inhibidores ensayados como posibles alternativas a los nitritos (Tabla 8) pueden calificarse como muy satisfactorios. Los únicos que parecen conducir a grados de inhibición que pueden resultar interesantes en la práctica son el resorcinol (Fig. 36) y el fluoroglucinol (Fig. 37). Ambos logran reducir las i_{corr} del acero, en agua de mar saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por factores del orden de 50, en un margen de concentraciones del inhibidor bastante crítico, situado en torno a 1 g/l (Figs. 36 y 37).

El grado de protección alcanzado, si no tan alto como el conferido por los nitritos, si que puede compararse ventajosamente con los referidos en la bibliografía para cualquier otro inhibidor en el hormigón y justificó sobradamente, en su momento, el proyecto de comprobar el comportamiento del resorcinol y del fluoroglucinol en probetas de mortero amasadas con agua de mar.

Ambas sustancias se comportan como inhibidores catódicos, desplazando significativamente el E_{corr} en dirección negativa (**Fig. 38**). El desplazamiento del potencial crece al aumentar la concentración del inhibidor, hasta concentraciones coincidentes con las que proporcionan las mínimas i_{corr} , mostrando una estabilización, o incluso una inversión en la tendencia, para concentraciones > 1 g/l, para las cuales vuelve, también, a reactivarse el fenómeno de corrosión (**Fig. 36**). Con respecto al tiempo tanto la intensidad como el potencial de corrosión muestran evoluciones paralelas, haciéndose el potencial cada vez más negativo durante las primeras 50 horas y manteniéndose luego con pequeñas variaciones, exactamente lo mismo ocurre con las i_{corr} , que apenas manifiestan el efecto del inhibidor después de 1 h, son un orden de magnitud menores después de 1 día y alcanzan prácticamente sus valores estacionarios al término de 2 días de inmersión.

El mecanismo de actuación del resorcinol y fluoroglucinol podría ser doble:

* Por una parte, el desplazamiento de E_{corr} hacia valores más negativos puede, de acuerdo con la **Fig. 104**, hacer que el punto figurativo del sistema abandone la zona de corrosión por picaduras para penetrar en otra situada debajo, bien la de pasivación imperfecta en el

los casos más favorables. Dicho en otras palabras, un E_{corr} que se encontrase por encima del E_r en presencia de cloruros, puede descender, por efecto del inhibidor, a valores situados por debajo del mencionado E_r , evitándose así el desencadenamiento de la corrosión por picaduras.

* Pero aún en el caso de que se iniciara el "pitting" en los resquicios, si la parte externa a los mismos, bien aireada, reduce su potencial, este se acercará al E_{corr} existente en los resquicios y, al estar estos menos polarizados por la superficie exterior, se reducirá la velocidad de propagación de la corrosión en las zonas donde se ha roto la capa pasivante. Si se consigue reducir con el inhibidor el E_{corr} de las zonas externas, hasta igualarlo al existente en las cavidades o resquicios, dejarían de funcionar las pilas de aireación diferencial y no llegaría a producirse la transición desde el estado pasivo al activo, porque no podría verificarse el mecanismo esquematizado en la Fig. 107, al impedirse su etapa inicial, el establecimiento de las pilas de aireación diferencial.

5.2. ENSAYOS CON PROBETAS DE MORTERO

5.2.1 COMPENSACIÓN CON NITRITOS DEL EFECTO DESPASIVANTE DE LOS CLORUROS

En condiciones más cercanas a las reales, con probetas de mortero, la Fig. 39, o cualquiera de las siguientes (Figs. 40 - 49), demuestran que adiciones suficientes de NO_2^- reducen las i_{corr} a valores inferiores a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, tanto en condiciones de exposición a la atmósfera (Figs. 39, 43, 44, 45 y 46), como de inmersión total (Figs. 40-46). Este valor de intensidad de corrosión ha sido propuesto,

en ocasiones, para diferenciar las velocidades de corrosión que representan riesgos para la durabilidad de las estructuras¹², de las típicas del estado pasivo y que pueden ignorarse.

Por lo general, se mantienen diferencias sustanciales de comportamiento entre las probetas sin inhibidor e inhibidas a todo lo largo de la exposición (Figs. 39, 40, 43 y 44, por ejemplo). Sin embargo, también se presentan algunos casos en los que se detecta una gran diferencia inicial, de acuerdo con lo esperado, pero en los que, después de un periodo de tiempo no muy prolongado, desaparecen prácticamente las diferencias entre las probetas sin y con adiciones de inhibidor. Las Figs. 41 y 46 son buenos ejemplos de este tipo de comportamiento en condiciones de inmersión total, y la Fig. 109 puede servir como representativa de un comportamiento similar durante la exposición a la atmósfera.

Las pequeñas velocidades de corrosión, determinadas para las probetas sin adiciones de NO_2^- sumergidas (Figs. 41 y 46), pueden atribuirse a que la limitada disponibilidad de oxígeno impida o retarde el desencadenamiento de la corrosión en estado activo^{156, 157}. En este caso no llegan producirse fenómenos de acidificación local antes de que se agote el oxígeno disponible, que pasa a ser la etapa controlante o, si se producen, se extienden a zonas muy limitadas o desaparecen sin lograr estabilizarse. La consecuencia es que no se alcanzan i_{corr} altas, debido a que los poros del mortero, totalmente saturados de agua, dificultan el acceso de oxígeno hasta las armaduras, necesario para el desarrollo del proceso parcial catódico. Los valores de i_{corr} a los que se tiende son consistentes con un control cinético por difusión del oxígeno disuelto¹⁵⁶. Por otra parte, teniendo en cuenta que el agua habrá extraído

parte de los cloruros aportados por el agua de mar durante el amasado (Figs. 32-35), podría también pensarse que el contenido de ión Cl^- ha descendido por debajo del umbral requerido para mantener el sistema en la zona de corrosión por picaduras de los diagramas potencial - pH (Fig. 103).

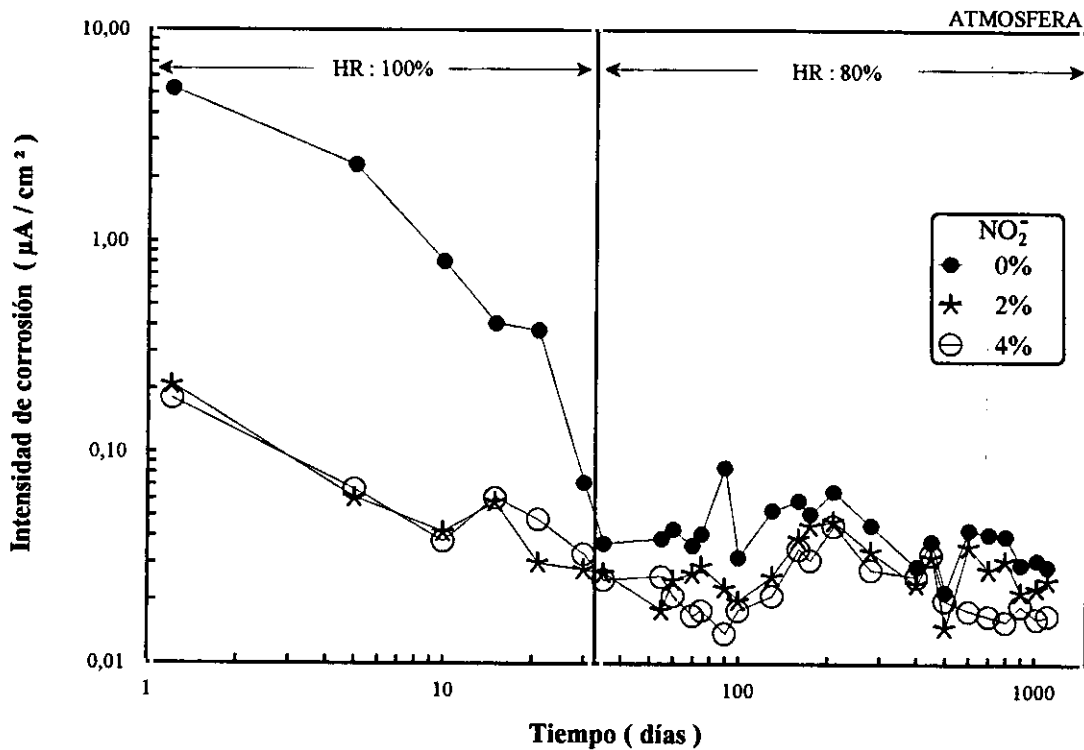


Fig. 109.- Evolución de la i_{corr} en probetas de mortero de relación $c/a/a = 1/3/0,6$, amasadas con agua de mar, con y sin adiciones de nitritos, conservadas en condiciones de curado a 100% HR y expuestas posteriormente a una atmósfera del 80% HR.

Más difícil de comprender resulta la evolución de la i_{corr} de la probeta sin adiciones de NO_2^- de la Fig. 109 durante el curado en atmósfera saturada de humedad y posterior conservación en una atmósfera de HR=80%. En este caso no se extraen cloruros por lixiviación, ni la HR de la atmósfera es lo suficientemente baja para que un control por

resistencia haga descender las i_{corr} hasta los valores propios del estado pasivo. La única explicación posible es que con los Cl^- aportados por el agua de amasado permanecen cerca del umbral necesario para provocar la transición **pasividad-actividad**, sin poder garantizar que se produzca en el 100% de los casos.

La adición de una cantidad suficiente de NO_2^- parece asegurar el mantenimiento del estado pasivo, con i_{corr} típicas comprendidas entre 0,1 y 0,01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de manera que la eficacia de la inhibición conseguida depende más del valor de la velocidad de corrosión inicial del sistema que a la que se llega por efecto del inhibidor, pues esta varía poco. Así, de la observación de las **Figs. 39 y 45**, por ejemplo, se deduce que con las probetas de mortero amasadas con agua de mar las adiciones NO_2^- que superen el umbral necesario para mantener la pasividad dan lugar a grados de inhibición del 90% o algo superiores. En cambio, con las probetas fabricadas con agua de mar y arena de la playa (**Fig. 44**), se logran eficacias del orden del 99%, pues las i_{corr} se reducen unos 2 órdenes de magnitud. Pero esta mayor eficacia se debe tan solo a que se parte de una velocidad de corrosión bastante más elevada en ausencia del NO_2^- pues en su presencia las i_{corr} finales se sitúan en torno a 0,05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en ambos casos.

Más que la cantidad de inhibidor lo esencial es que se supere un determinado umbral (**Figs. 24, 25 y 26**), pues las cantidades en exceso no parecen tener un efecto protector adicional, según se desprende del comportamiento similar de las probetas con adiciones del 2 y 4% de NO_2^- (recuérdese que el porcentaje de los aditivos se da siempre en relación al peso de cemento, no al peso total del mortero). Frente a la presencia o ausencia de inhibidor, es decir, frente al estado

al estado pasivo o activo, todos los otros factores, relaciones c/a y a/c, tiempo de exposición, e incluso cantidad de inhibidor según se acaba de demostrar, pierden relevancia (Figs. 43 y 44).

Si superada una concentración crítica de NO_2^- las cantidades adicionales no parecen aportar protección suplementaria, lo que si parece suficientemente probado es que la cantidad necesaria de NO_2^- para asegurar la protección de las armaduras depende de la concentración de cloruros en el mortero ^{63-67, 79}, aunque es éste un tema ajeno a la presente memoria en la que se trabaja con concentraciones fijas de cloruros, las aportadas por el agua de mar en el amasado y, en unos pocos casos, por el agua de mar y la arena de la playa.

Se quiere destacar que en el caso de una dosificación insuficiente de NO_2^- , que en otros medios suele conducir, como es habitual en los inhibidores anódicos, a un severo ataque localizado ^{143,144}, no se ha detectado nunca un mayor ataque en comparación con medios sin inhibidor; ni en los ensayos en agua de mar saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ni en las probetas de mortero, en concordancia con lo encontrado en investigaciones precedentes^{64,66}, y también resaltado por otros investigadores ⁶⁷. La razón de este comportamiento poco usual, muy probablemente, radica en que la corrosión suscitada por los iones Cl^- en el sistema *acero-hormigón* comienza siempre como corrosión localizada en forma de picaduras, independientemente de que esté presente o no una concentración insuficiente de NO_2^- . Según Berke el "pitting" con un nivel bajo de NO_2^- es poco profundo, menos severo que en su ausencia ⁶⁷. Parece lógico pensar que, al no modificar el tipo de ataque que se produce en su ausencia, una dosificación insuficiente de NO_2^- pueda tener, como efecto beneficioso, un cierto grado de protección

parcial, quizás consistente en la disminución del número de picaduras o de la extensión de las áreas activas.

5.2.2 ANALISIS DE LA RESPUESTA A SEÑALES DE CORRIENTE ALTERNA

Las Figs. 47 y 48 ofrecen las respuestas típicas, a las señales de corriente alterna, de las armaduras que se corroen en el estado activo y pasivo, respectivamente. La técnica no se ha utilizado de forma sistemática, debido al tiempo requerido para obtener un espectro de impedancia que se extienda hasta la zona de bajas frecuencias, la de mayor interés, lo que impide su utilización rutinaria con series de numerosas probetas.

En el estado activo (Fig. 47) los diagramas de impedancia suelen ofrecer semicírculos que, aunque deformados, están bien definidos y permiten la estimación directa de la resistencia de transferencia, R_t , equivalente a la R_p de corriente continua, como diámetro de dichos semicírculos. Los semicírculos que pueden aparecer a frecuencias elevadas están relacionados con las características del mortero u hormigón y no con la velocidad de corrosión¹⁵⁸⁻¹⁶².

En cambio, en los sistemas pasivos los diagramas de impedancia exhiben a las frecuencias medias y bajas, las relacionadas con el proceso de corrosión, un arco capacitivo que muy difícilmente, o con mucha incertidumbre, permite una extrapolación para determinar R_t (Fig. 48).

Si en lugar de acudir a los diagramas de Nyquist se recurre a los de Bode, que representan el $\log Z$ versus $\log f$ ó θ versus $\log f$, siendo θ el ángulo de desfase entre la señal introducida al sistema y la respuesta de éste, tampoco se llega a orientaciones cinéticas seguras en las armaduras pasivas. En el primero de ellos las resistencias puras, cuyo valor es independiente de la frecuencia, se manifiestan por tramos horizontales, mientras que las capacidades puras, que ofrecen una resistencia al paso de la corriente alterna inversamente proporcional a su propio valor y a la frecuencia de la señal ($Z_{\text{cond.}} = 1/2\pi fC$), se revelan por tramos inclinados de pendiente -1. Puede comprobarse (Figs. 47 y 48) que tanto en los sistemas activos como pasivos queda bien definida a frecuencias altas la resistencia del medio, el mortero en este caso (R_s , o R_e). Pero la resistencia de transferencia, R_t , mejor dicho la suma $R_e + R_t$, que se define también sin incertidumbre en los sistemas activos a bajas frecuencias (Fig. 47), queda enmascarada por la persistencia del comportamiento capacitivo en los sistemas pasivos (Fig. 48).

Pero si la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) no ofrece ventajas evidentes para la determinación de las velocidades de corrosión, en el sistema **acero-hormigón**, frente a la medida de la R_p u otras técnicas de corriente continua^{121,122,163}, su capacidad para individualizar los fenómenos que suceden a frecuencias marcadamente diferentes la convierte en una herramienta valiosísima para la deducción del circuito equivalente (CE) del sistema estudiado y el análisis de los mecanismos de corrosión.

Se han propuesto diferentes CE para describir la corrosión del acero en el hormigón armado¹⁵⁸⁻¹⁶², una selección de los cuales se incluye en la Fig. 110.

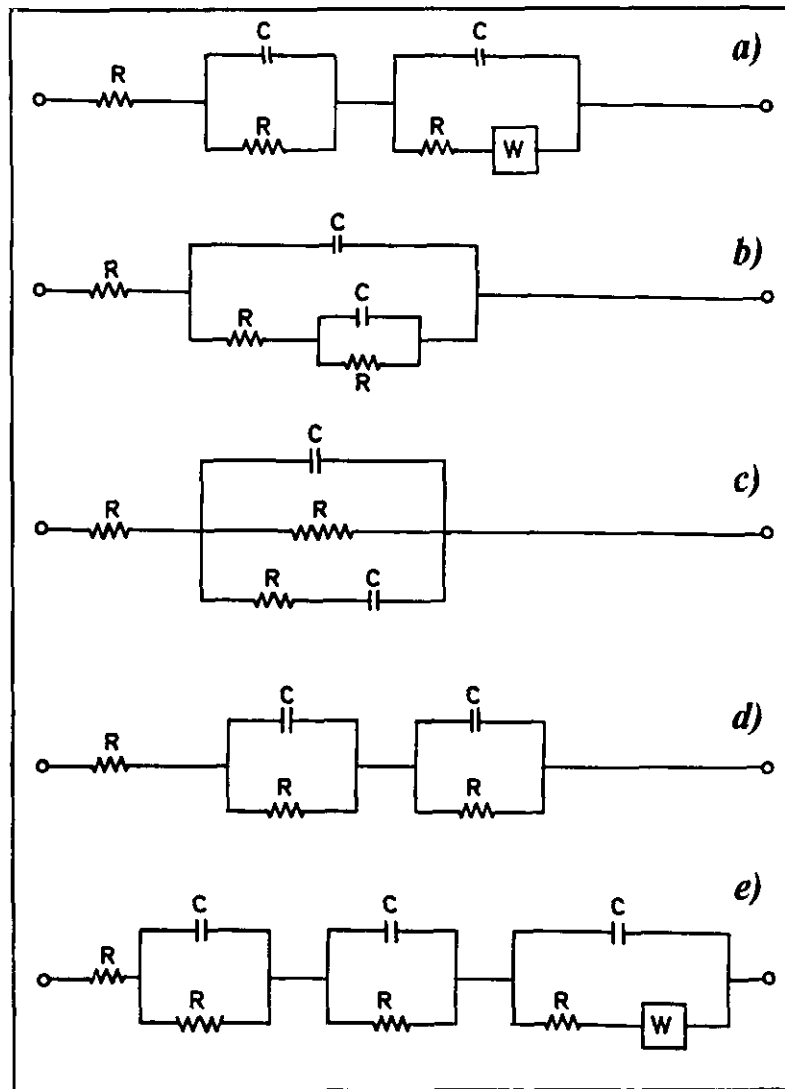


Fig. 110.- *Varios de los circuitos equivalentes sugeridos para el acero en hormigón: a) CE de Dawson y colaboradores; b) CE de Feliú y colaboradores; c) CE de Wenger y colaboradores y d) y e) CE de Newton y Sykes para el acero en solución que simula la de los poros del hormigón y para la corrosión del acero en estado activo en el hormigón.*

En estos CE, R_e representa la resistencia óhmica ofrecida por el medio, ya sea la de la solución que simula la fase acuosa de los poros o la del propio mortero, aunque en algunos modelos de CE se desdobra en R_e y un circuito de resistencia y condensador en paralelo, $R_m - C_m$;

mientras que R_f y C_f representan la resistencia y condensador asociados a los films o capas pasivantes y R_t y C_d la resistencia de transferencia de carga en la interfase acero-mortero y la capacidad de la doble capa, respectivamente. La R_t es la magnitud comparable a la R_p determinada con corriente continua cuando se compensa la interferencia debida a la caída óhmica entre los electrodos de referencia y de trabajo. En algunos modelos se ha introducido un nuevo componente, la impedancia de Warburg ($R\omega - C\omega$, o simplemente ω) para tener en cuenta los posibles fenómenos de difusión sobre la cinética de corrosión, que generan tramos rectos característicos, inclinados 45° en una representación $Z' - Z''$, a bajas frecuencias.

Especialmente ilustrativa para comprender el significado físico de los distintos parámetros resulta la **Fig. 111**, debida a Sagoe y colaboradores ¹⁶², que junto al CE propuesto (**Fig. 111b**) y su respuesta típica en el plano complejo, para el acero corroyéndose en estado activo (**Fig. 111c**), ofrece un esquema idealizado de la interfase acero-mortero (**Fig. 111a**).

A nuestro entender, el CE general del sistema acero-hormigón debería ser como el de la **Fig. 112a**, pues la señal, impuesta gracias al contraelectrodo (CE), encuentra que las áreas activas y pasivas de la armadura le ofrecen dos posibilidades de transmisión en paralelo, después de superar la dificultad ofrecida por el recubrimiento de mortero ($R_m - C_m$). Esta contribución del recubrimiento de mortero se aprecia bien en la **Fig. 49**, que es una ampliación de la región de altas frecuencias de las **Figs. 47 y 48**. No hay diferencias sustanciales entre las R_m de las armaduras activas y pasivas, siendo los diámetros de los semicírculos de altas frecuencias de 300-1500 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$,

aproximadamente, y las C_m correspondientes ($C_m = 1/2\pi f_{\max} R_m$) del orden de $1 \cdot 10^{-10}$ F/cm², similares a las encontradas por otros investigadores ¹⁶² y muy superiores a las capacidades relacionadas con el proceso de corrosión en la interfase acero/hormigón, C_d , que suelen estar comprendidas entre 10^{-5} y 10^{-4} F/cm² ^{121, 122, 163}.

En ausencia de Cl⁻ toda la superficie del electrodo se encontrará en estado pasivo y el CE de la Fig. 112a quedará reducido al más sencillo de la Fig. 112b, igual que el propuesto por Newton y Sykes para el acero pasivo en el hormigón ¹⁶¹, compuesto por tres combinaciones RC en serie asociadas, respectivamente, a las características del mortero, de la capa pasivante y al propio proceso de corrosión en la interfase acero-mortero. En el caso opuesto, de que el 100% de la superficie del acero se encontrase en el estado activo, desaparecería del CE general la rama que representa las áreas pasivas, convirtiéndose el CE de la Fig. 112a en el de la Fig. 112c.

Si la posibilidad sugerida por el modelo Fig. 112b es perfectamente real, no ocurre así, en sentido estricto, con la que representada por la Fig. 112c. Cuando se rompe la pasividad siguen coexistiendo zonas pasivas con las activas recién aparecidas, formándose macropares galvánicos con una diferencia de potencial de algunos centenares de mV entre los componentes anódico y catódico. Con el transcurso del tiempo aumenta progresivamente el porcentaje de las áreas anódicas pero, salvo situaciones excepcionales, a las que puede llegarse después de periodos de tiempo prolongados, coexistirán siempre áreas pasivas con las activas, de forma que el CE que mejor representará la situación real será el general de la Fig. 112a, con las dos ramas en paralelo. No obstante, a efectos prácticos, se comete muy poco error

sustituyendo el modelo de la Fig. 112a por el de la Fig. 112c, ya que las líneas de corriente se condensarán prácticamente todas en las áreas activas que ofrecen una resistencia muchísimo menor que las pasivas, es decir, por la rama pasiva pasará una fracción insignificante de la corriente, por lo que la respuesta de ambos CE a las señales eléctricas será muy parecida.

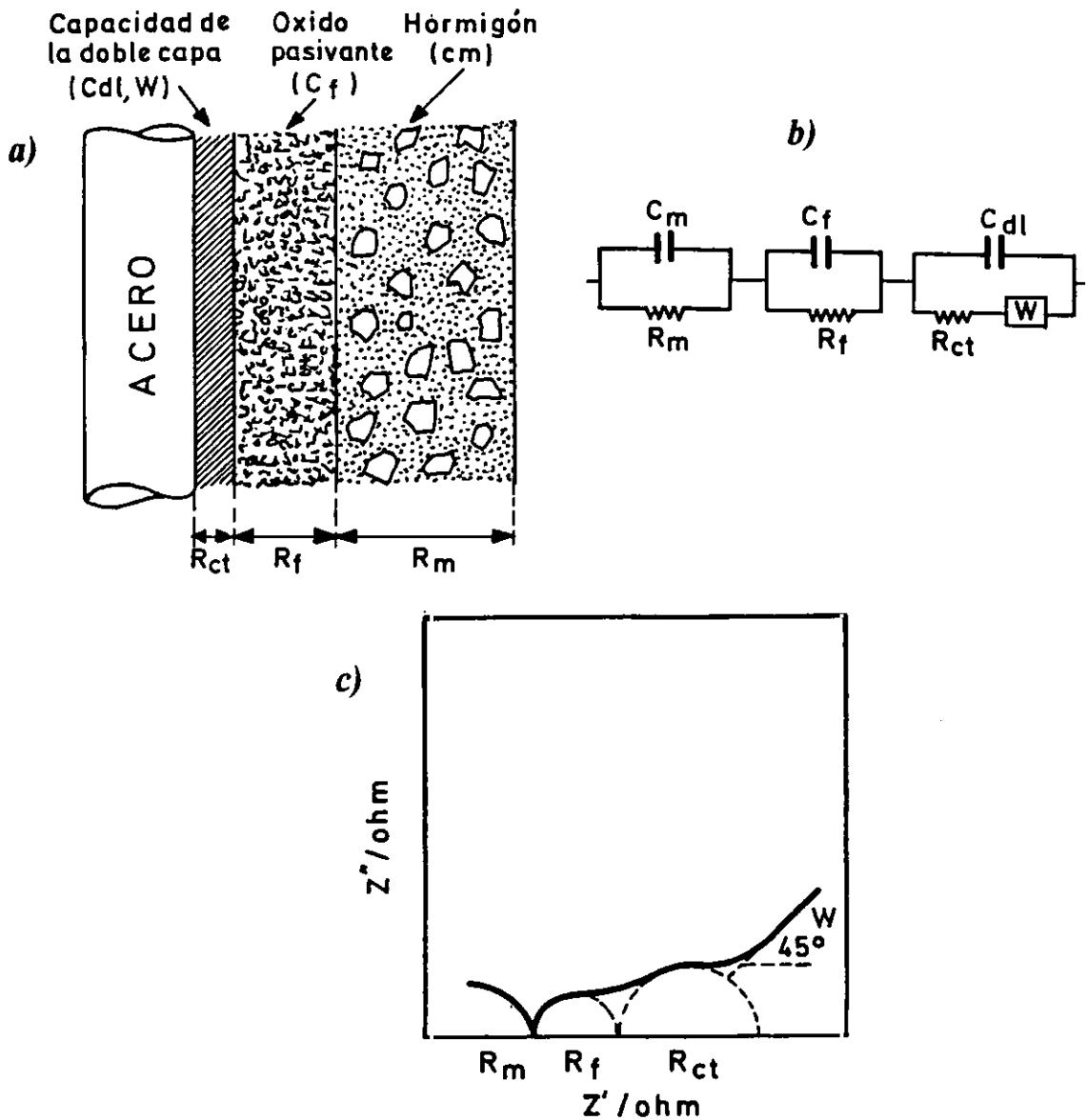


Fig. 111.- Representación esquemática de a) la interfase acero/mortero, b) del CE general de la interfase acero/mortero (m =matriz, f =film) y c) diagrama de impedancia correspondiente (Nyquist).

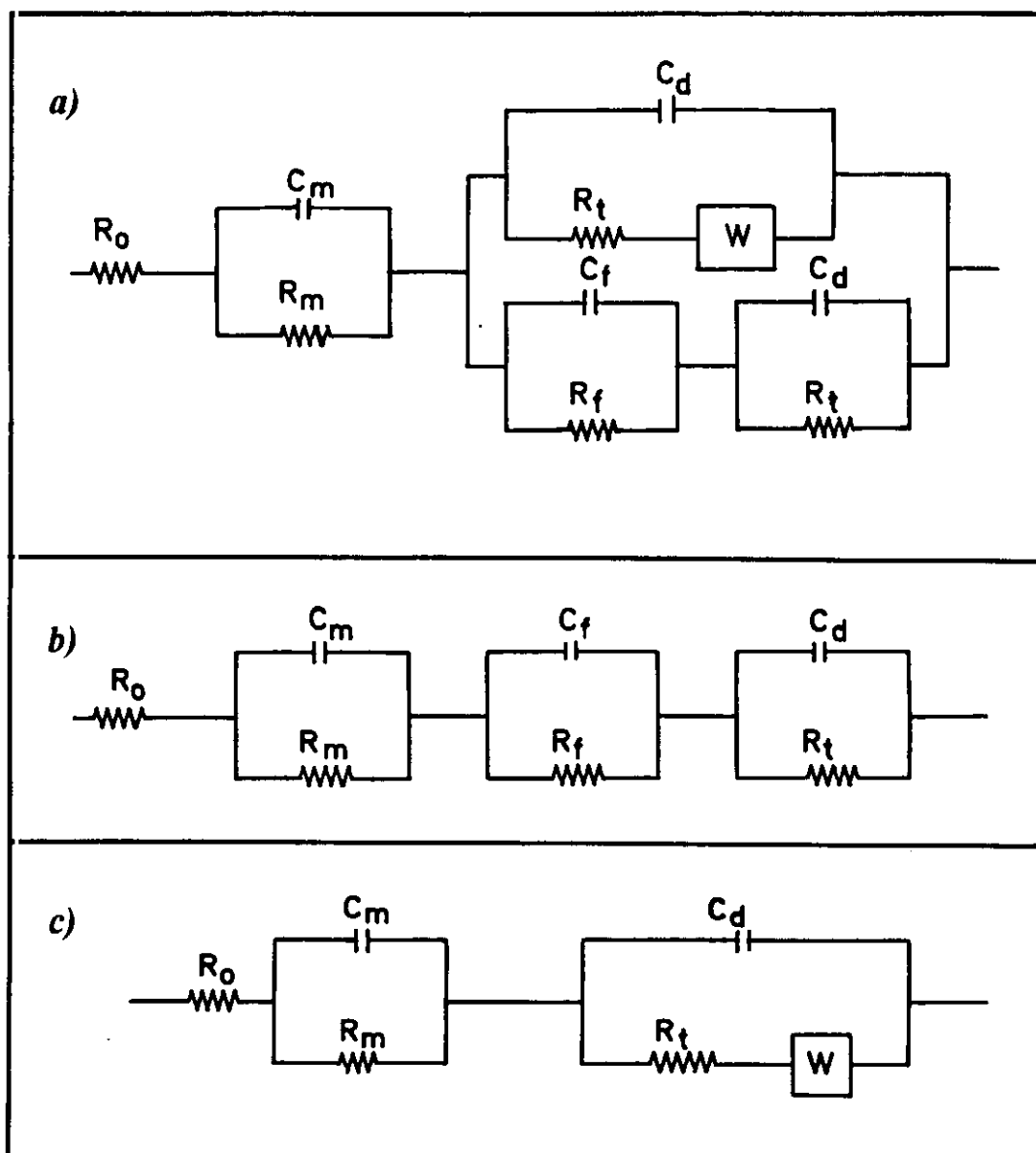


Fig. 112.- Circuito equivalente general propuesto para el sistema acero-hormigón, a). CE para la corrosión del acero en estado pasivo en el hormigón, b). CE en el caso hipotético de que toda la superficie del acero se encontrase en el estado activo, c).

Para simular las respuestas de las zonas activas y pasivas del acero en un hormigón con cloruros y conocer con precisión las partes que actúan como cátodo o como ánodo, se introdujeron dos electrodos de acero suave y acero inoxidable 304 en un mortero de relación $c/a/a = 1/3/0,5$, con un 2% de CaCl_2 para forzar la transición pasividad-actividad en el acero suave. En las **Figs. 113 y 114** se reproducen los diagramas de Nyquist y Bode del acero inoxidable y del acero suave respectivamente, que, muy aproximadamente, deberían ajustarse a la respuesta de CE semejantes a los de los modelos **Figs. 112b y 112c**. Puede comprobarse en la **Fig. 115** que, de acuerdo a las hipótesis acabadas de plantear, la respuesta obtenida al conectar ambos electrodos, de forma que constituyan un macropar entre zonas pasivas y activas, según el modelo general de la **Fig. 112a**, es muy semejante a la proporcionada exclusivamente por las áreas anódicas (**Fig. 114**).

Introduciendo, mediante un programa de simulación apropiado¹⁶⁴, en el CE general los valores de los parámetros electroquímicos deducidos de las **Figs. 113 y 114** para las ramas pasiva y activa, resulta un espectro de impedancia teórico que se ajusta satisfactoriamente al diagrama real obtenido experimentalmente (**Fig. 115**), según se desprende de la superposición de ambos en la **Fig. 116**.

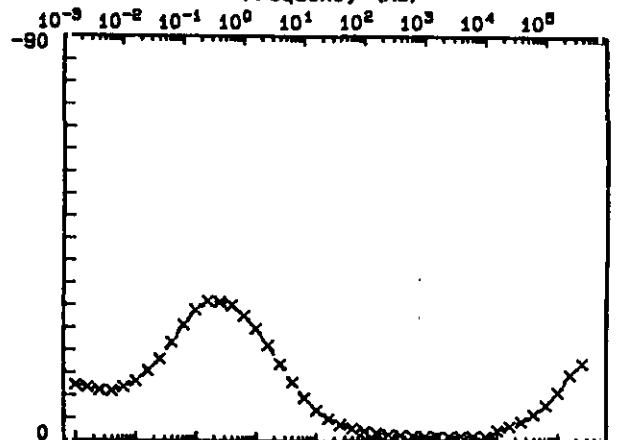
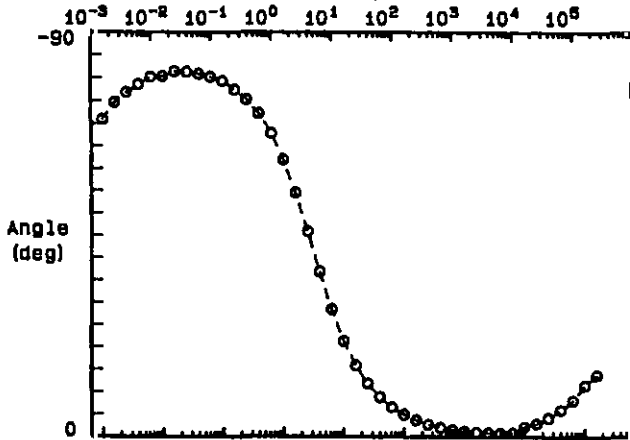
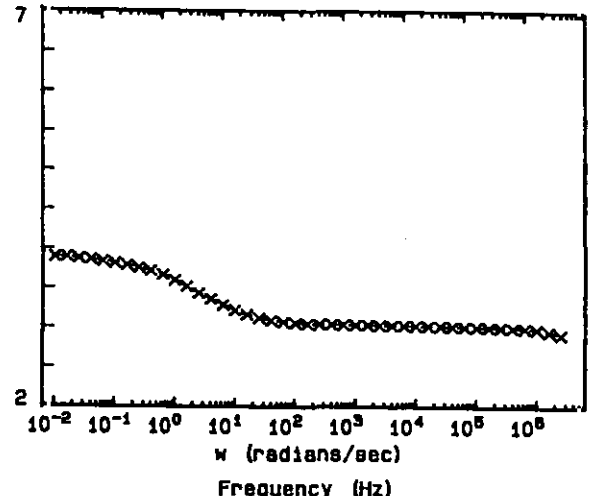
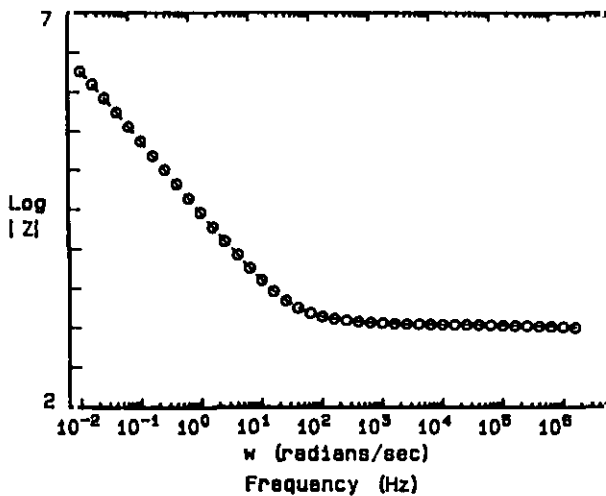
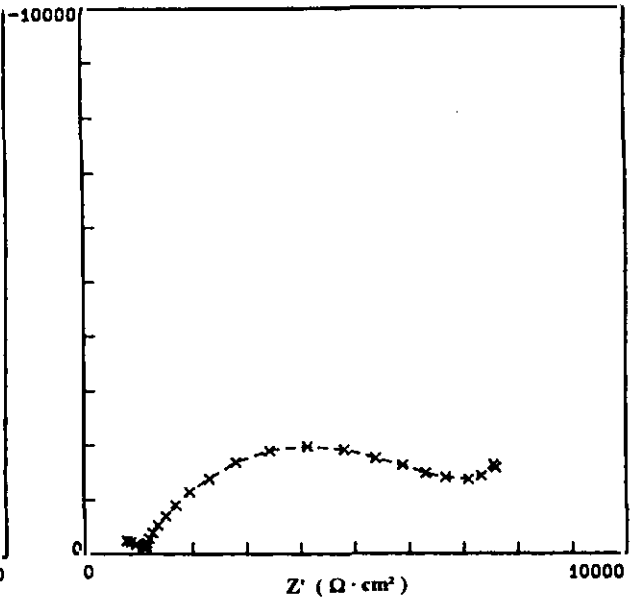
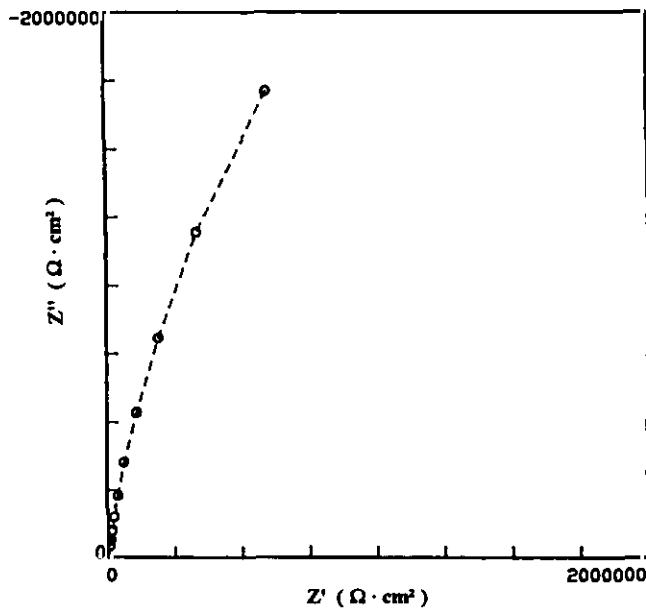


Fig. 113.- Respuestas de un electrodo de acero inoxidable aislado embebido en hormigón. Puede comprobarse que se obtienen resistencias de transferencia del orden de 10^6 ohm \cdot cm 2 .

Fig. 114.- Respuestas de un electrodo de acero para armar aislado embebido en hormigón. Puede comprobarse que se obtienen R_t del orden de 10^4 Ohm \cdot cm 2 , que corresponden a i_{corr} de 2-3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

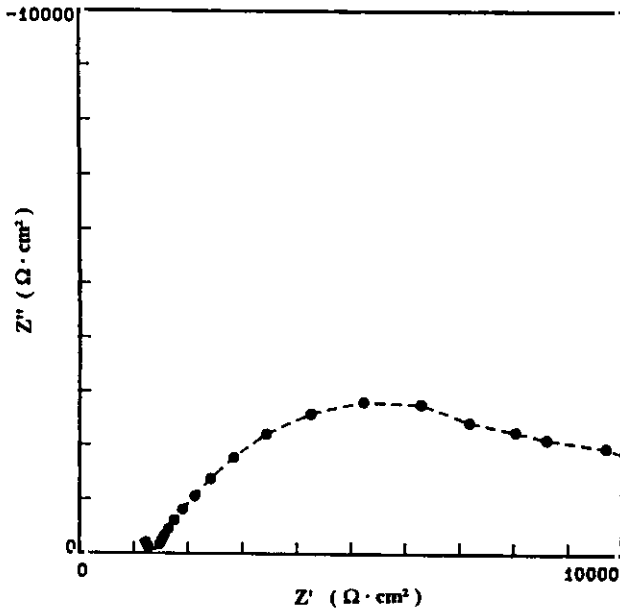
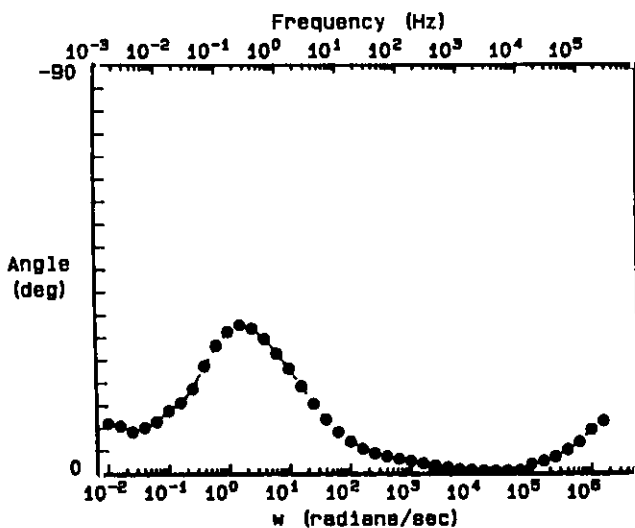
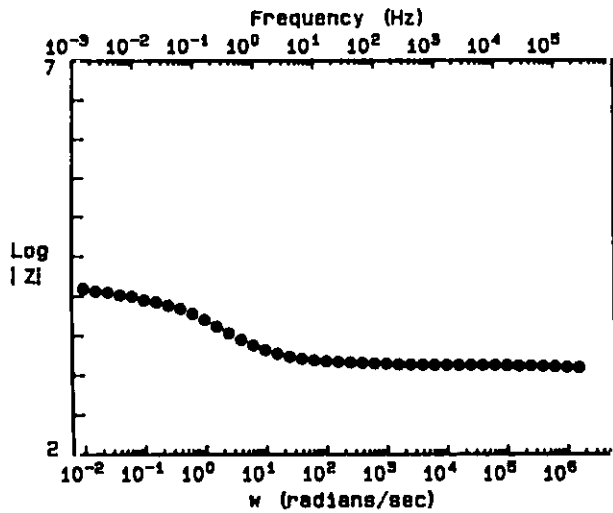


Fig. 115.- Respuestas de los electrodos de acero para armar y de acero inoxidable embebidos en hormigón y cortocircuitados. Se obtiene una R_i del mismo orden que con el acero para armar aislado, por el que pasa prácticamente toda la señal impuesta con el contra-electrodo.



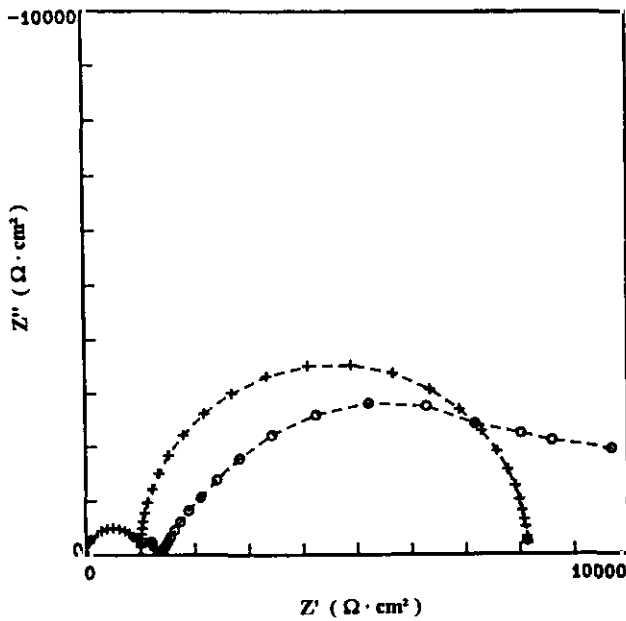
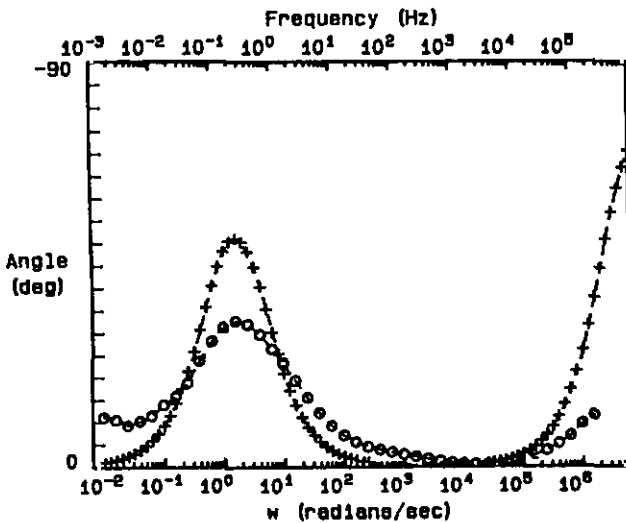
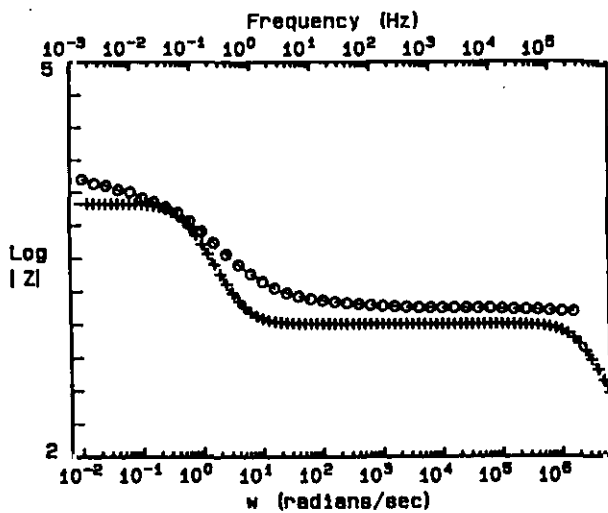


Fig. 116.- Superposición de los diagramas de impedancia del par galvánico obtenidos experimentalmente y simulados admitiendo un CE como el de la figura 112a, en la que se han sustituido los parámetros eléctricos por los derivados de las Figs. 113 y 114.



5.2.3 PERMANENCIA DEL EFECTO PROTECTOR DE LOS NITRITOS

Si las **Figs. 29-31** demuestran, sin lugar a dudas, que los iones NO_2^- pueden lixiviarse, a pesar de la reducida permeabilidad del hormigón, la exposición en un medio acuoso clorurado como el agua de mar artificial, debería traducirse, con tiempo suficiente, en una activación de las armaduras, al conjugar la extracción del inhibidor con el mantenimiento de la concentración en cloruros, dado que al existir estos en el medio en similar concentración que en el mortero no se extraen. En efecto, la activación se produce en probetas con $2\%\text{Cl}^-+3\%\text{NO}_2^-$ tanto más rápidamente cuanto menor es la relación a/c, es decir, cuanto mayor es la permeabilidad del mortero, como testimonia la **Fig. 51**. En cambio, probetas de las mismas características mantenidas en cámara húmeda (CH) conservan el estado pasivo.

El comportamiento se repite en otros ambientes con elevada contaminación en cloruros, como demuestra la **Fig. 52**, en la que se exponen probetas con $3\%\text{NO}_2^-$ a la cámara de niebla salina. Si el inhibidor ha sido previamente lixiviado en las probetas de dosificación pobre, relación $c/a=1/6$, la activación es inmediata. Dada la poca calidad del mortero la activación es rápida incluso en las probetas en las que no se lixivió el inhibidor, pues los Cl^- penetran fácilmente y la relación $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-]$ decrece continuamente hasta que se hace inferior al umbral requerido para mantener el estado pasivo. La figura establece unas diferencias llamativas entre el citado mortero y otro con dosificación más rica, de relación $c/a=1/3$, de menor permeabilidad por tanto, en el que a los 300 días no ha penetrado aún la suficiente cantidad de Cl^- para desencadenar la corrosión en estado activo. Esto pone de relieve la enorme importancia de la calidad del hormigón para la

preservación de la pasividad en medios fuertemente contaminados con Cl^- , independientemente de que se utilicen o no los inhibidores de corrosión como método complementario de protección.

La pérdida de la pasividad lleva aparejada, cualesquiera que sean las características del hormigón, el aumento de las i_{corr} hasta valores comprendidos normalmente, para grados de humedad medios o elevados, entre 1 y 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (**Fig. 53**), muy peligrosos en el sistema acero/hormigón, en el que conducen al agrietamiento del recubrimiento en plazos de tiempo inferiores a 10 años ¹⁶⁵, cuando las vidas útiles previstas en la etapa de proyecto para las estructuras de hormigón armado suelen ser muy superiores.

Para que el NO_2^- actúe como inhibidor debe estar disuelto en la fase acuosa de los poros del hormigón y poder alcanzar la superficie metálica por difusión. Una parte de la adición inicial se incorporará a las capas pasivantes y el resto quedará constituyendo una especie de *reserva de inhibidor*, de igual modo que el CaO libre constituye la *reserva alcalina*. Es esta reserva en solución la susceptible de lixiviarse, quedando las armaduras desprotegidas ante penetraciones adicionales de cloruros, que reducirán la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$. Esta situación puede darse, por ejemplo, en las estructuras sumergidas en aguas de mar o salobres.

El estado actual de la investigación parece apoyar la hipótesis de una protección permanente de las estructuras aéreas por los NO_2^- (u otros inhibidores eficaces) y confirmar el riesgo de extracción de la *reserva de inhibidor* en las estructuras sumergidas.

A modo de sumario del apartado presente podrían sugerirse las siguientes propuestas:

* Las condiciones de inmersión en aguas cloruradas representan un riesgo real para la durabilidad de las estructuras de hormigón protegidas con nitritos.

* Para una protección eficaz, en medios muy agresivos, es esencial recurrir a hormigones de buena calidad.

* La utilización de dosificaciones adecuadas de nitritos en un hormigón de buena calidad proporciona una garantía adicional de durabilidad en dichos medios, pero nunca puede servir como para compensar la mala calidad del hormigón o un espesor de recubrimiento insuficiente.

* En estructuras aéreas o en medios menos agresivos la protección conferida por los nitritos puede ser satisfactoria y durable incluso en hormigones de calidades no tan elevadas.

5.2.4. INHIBIDORES ALTERNATIVOS A LOS NITRITOS

Se ha llevado a cabo un esfuerzo considerable por encontrar inhibidores alternativos a los nitritos, los únicos utilizados industrialmente en las estructuras de hormigón armado ^{62, 67}. La Fig. 54 resume gran parte de los resultados obtenidos, poco satisfactorios, como puede deducirse de su observación, en la mayoría de las circunstancias. Incluso los más satisfactorios, el gluconato y el fosfato (Fig. 55), son mucho

menos eficaces que los iones NO_2^- , como queda patente en la comparación general de la **Fig. 56**, y más claramente en la **Fig. 57**, que contrasta su eficacia al término de tres meses de exposición en las mismas condiciones, atmósferas de humedad relativa muy elevada.

La urotropina se ensayó porque es un inhibidor eficaz en medios ácidos y podían esperarse razonablemente efectos beneficiosos, debido a que la rotura local de las capas pasivantes tiene como causa fenómenos previos de acidificación local (**Figs. 3 y 21**)^{9, 10, 142}. Los resultados no han acompañado, evidentemente a las expectativas.

Cromatos y fosfatos, son inhibidores clásicos, eficaces en muchas circunstancias y son, en el peor de los casos, puntos válidos de comparación. Los resultados (**Fig. 54-57**), no dejan lugar a dudas de que, en el sistema que nos interesa, acero/hormigón, no resultan alternativas competitivas a los nitritos. Por añadidura, los iones PO_4^{2-} se han utilizado en concentraciones sensiblemente mayores que los NO_2^- y tiene un efecto retardador del fraguado⁷⁰, y el carácter tóxico de los cromatos, por si no fuera suficiente su eficacia mucho menor (**Fig. 57**), los coloca en una situación muy desventajosa.

El gluconato da resultados satisfactorios en soluciones cloruradas¹⁶⁶ y podría pensarse, en consecuencia, que fuera una alternativa válida para contrarrestar el efecto de los Cl^- en el hormigón. Manifiesta, efectivamente, una capacidad inhibidora apreciable (**Figs. 54-57**), pero muy inferior a la exhibida por los nitritos, como dejan patente las mismas figuras.

El óxido de cinc, que ha sido propuesto como alternativa a los nitritos en la bibliografía ¹⁶⁷, se ha comportado, en nuestros ensayos, mucho más deficientemente que los nitritos, con la desventaja adicional de que retrasa considerablemente el fraguado del hormigón.

Resorcinol y fluoroglucinol, finalmente, que habían dado prometedores resultados en soluciones saturadas de Ca(OH)_2 , contaminadas con Cl^- (Figs. 36 y 37), no han mostrado apenas capacidad inhibitoria alguna en probetas de mortero (Fig. 56). Probablemente ambas sustancias se adsorban en la superficie del mortero, incomparablemente mayor que la de las armaduras, a causa de su red de poros, y no queden disponibles en cantidad suficiente para proteger al acero. En las soluciones de Ca(OH)_2 , en cambio, no existiría esta competencia entre la interfase acero/electrólito y mortero/electrólito, lo que quizás explique las diferencias.

Las daños de los Cl^- se aprecian bien en la fotografía de la Fig. 58, así como la eficacia de los NO_2^- en prevenirlos en la fotografía de la Fig. 59. Las fotografías de las Fig. 60 y 61, demuestran, así mismo fehacientemente, la incapacidad del resorcinol y fluoroglucinol para preservar el estado pasivo en hormigones contaminados con Cl^- .

Fosfatos y óxido de cinc protegen la superficie libre de las armaduras, donde existe un pH fuertemente alcalino (Fig. 62), pero no muestran la misma eficacia protectora en los eventuales resquicios que puedan formarse, como es el caso bajo las resinas epoxi que se utilizaron para enmascarar el contacto entre los redondos de acero y los cables de conexión con los aparatos de medida, tal como puede

apreciarse en la misma Fig. 62. Es de esperar un resultado más satisfactorio en las estructuras reales sin tal tipo de conexiones. No obstante, tanto la incapacidad para proteger tales resquicios, como su efecto desfavorable sobre el fraguado, representan serias desventajas en comparación con los nitritos.

5.2.5. ALGUNAS CONSIDERACIONES PRACTICAS SOBRE LA UTILIZACION DE LOS NITRITOS

5.2.5.1. Protección de superficies precorroídas

En la práctica se plantean, en ocasiones, problemáticas de índole casi exclusivamente económico como, por ejemplo:

- a) Si se pueden aprovechar refuerzos precorroídos.
- b) Caso de que la alcalinidad del hormigón no sea suficiente para pasivar refuerzos con grados medios o altos de corrosión, si la adición de NO_2^- , puede suponer un modo económico de recuperarlos, y
- c) Si la aplicación externa de soluciones de NO_2^- sobre estructuras precorroídas puede suponer un método de rehabilitación competitivo con otras soluciones más costosas acreditadas en la práctica, como pueden ser la protección catódica, o la eliminación del recubrimiento de hormigón carbonatado o con Cl^- y el recrecido posterior con material nuevo.

Para tratar de dar respuestas a estos interrogantes se fabricaron probetas con armaduras con tres grados distintos de precorrosión obtenidos en agua de mar: 253, 239 y 116 g/m² de herrumbre. Los resultados obtenidos, que se condensan en las **Figs. 63-66**, ofrecen al investigador una valiosa información, que se pretende extractar en los siguientes puntos:

1º.- La gran dificultad que un grado de precorrosión significativo de las armaduras representa para la consecución del estado pasivo, a pesar del elevado pH impuesto por el hormigón (**Fig. 63**).

2º.- El indudable efecto beneficioso de los NO₂⁻, suficiente para pasivar las armaduras con grado pequeño de corrosión previa (116 g/m²) pero incapaz de garantizar la pasivación con grados de precorrosión elevados, que siguen manifestando $i_{\text{corr}} > 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, muy peligrosas en las estructuras de hormigón armado, después de 2 años de exposición (**Figs. 64-66**).

3º.- La comprobación de que el estado pasivo se consigue rápidamente, independientemente de que se añadan o no nitritos al mortero, en armaduras limpias, obtenidas por decapado de las armaduras precorroídas (**Figs. 63-66**).

Consecuentemente, habría que contestar negativamente a las cuestiones **a)** y **b)** planteadas al comienzo de este apartado.

5.2.5.2 *Posibilidades de protección de estructuras precorroídas por aplicación externa de soluciones de nitritos*

En ocasiones se informa sobre soluciones que se presentan como capaces de detener procesos ya iniciados de corrosión, presumiblemente de inhibidores que penetran a través de la red de poros y fuerzan la pasivación de las superficies ya corroídas. Es posible que por migración forzada bajo el efecto de campos eléctricos, haciendo actuar a las armaduras como cátodos se pueda conseguir algún efecto positivo, máxime si se considera que se extraerían simultáneamente los cloruros hacia los ánodos externos por efecto del mismo campo eléctrico. No obstante, las eficacias que se presentan como logros importantes de esta técnica ^{56, 168}, son muy modestas si se comparan a las obtenidas al adicionar dosificaciones adecuadas de nitritos en el momento de fabricar las estructuras.

De hecho resulta contradictorio suponer que la pequeña penetrabilidad del hormigón pueda garantizar la permanencia del efecto protector en estructuras sumergidas ⁶² y que permita, en cambio, el ingreso de los inhibidores para propiciar la transición al estado pasivo de armaduras que se están corroyendo ya en el estado activo ^{56, 68}. Este último efecto parece que podría descartarse definitivamente, apoyándose en los resultados acabados de analizar (Figs. 63-66), donde la adición directa de NO_2^- , presumiblemente mucho más efectiva que una hipotética penetración a través del recubrimiento de hormigón, no ha conseguido pasivar superficies con grados de corrosión significativos. Efectivamente, en concordancia con esta sospecha, la inmersión de probetas de mortero, con redondos que se corroen a velocidades características del estado activo, en soluciones con 5% NO_2^- (Fig. 67), no ha dado lugar a la

buscada transición **actividad/pasividad** después de periodos de exposición de 100 días, muy superiores a los que podrían esperarse por repetidas aspersiones in-situ con soluciones de inhibidores.

Habría, pues, que contestar también negativamente a la cuestión c) planteada en el apartado anterior:

De acuerdo con los resultados, no es de esperar que la aplicación externa de soluciones de NO_2^- , sobre estructuras que se están corroyendo en estado activo, sea capaz de detener el proceso de corrosión en marcha, ni siquiera de disminuir significativamente la cinética del ataque.

5.2.6 COMPORTAMIENTO DEL ACERO EMBEBIDO EN HORMIGÓN SOMETIDO A POLARIZACIONES FUERTES

Aunque los datos cinéticos relacionados con el proceso de corrosión deben obtenerse sin perturbar apreciablemente al sistema, es decir, en su E_{corr} , sin polarizarlo apreciablemente, se han sometido electrodos activos y pasivos a fuertes polarizaciones, para obtener una información adicional, que pudiera orientar sobre las distintas etapas involucradas en el fenómeno global, tenga o no tenga dicha información relación con la velocidad de corrosión.

Las curvas de polarización de la **Fig. 68** muestran ya directamente que las diferencias esenciales en los estados activo y pasivo se concentran en la rama anódica de las curvas de polarización, discurrendo las catódicas relativamente próximas para iguales potenciales. En cambio la curva anódica del estado pasivo discurre unos dos órdenes

de magnitud por debajo de la correspondiente al estado activo, en un campo muy amplio de potenciales, hasta que se aproximan en la zona transpasiva. Poco más o menos la misma relación que se da entre las i_{corr} determinadas en el E_{corr} . La forma de las curvas anódicas, muy plana, induce a pensar en un control que establece un máximo permisible de velocidad de corrosión en ambos casos. Tal límite es claro que lo imponen las películas pasivantes en ausencia de Cl^- o en los morteros con $Cl^-+NO_2^-$, pero no está tan bien definido el factor controlante en los electrodos activos. En un margen amplio de condiciones experimentales, podría pensarse en un control resistivo de la velocidad de corrosión de las armaduras activas, de acuerdo con los resultados de la Fig. 117 ¹⁶⁹.

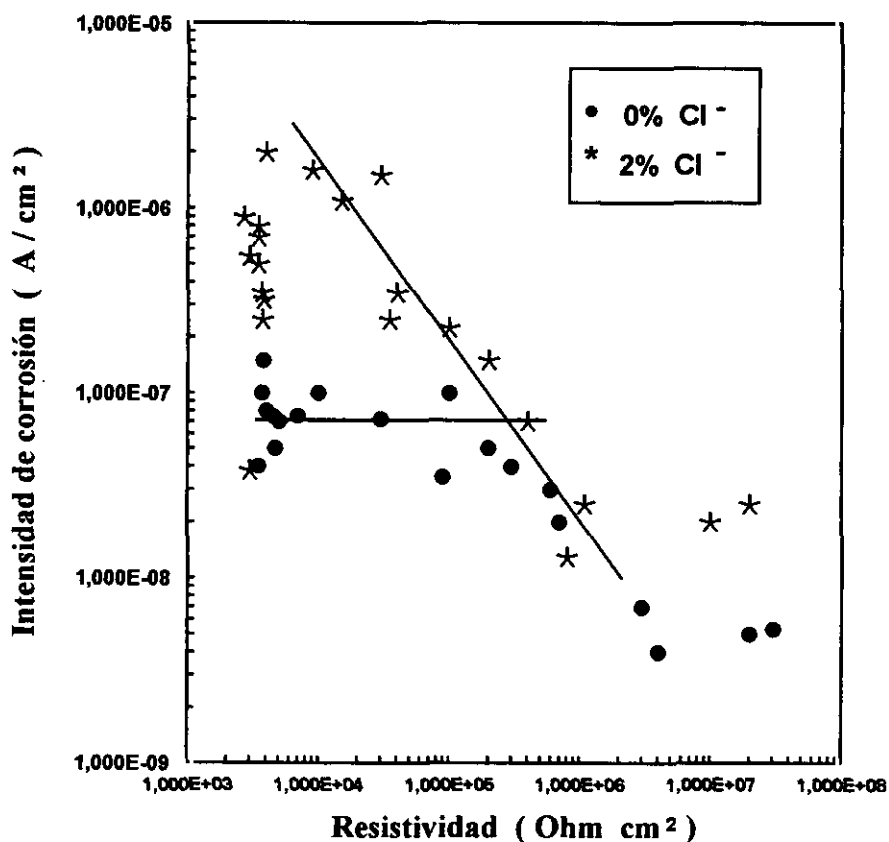


Fig. 117.- Relación entre las i_{corr} y la resistividad del mortero.

Los diagramas de impedancia de las **Figs. 69-77**, realizados en el E_{corr} y a fuertes polarizaciones, dan una información concordante con la deducida de las curvas de polarización, que podría resumirse como sigue:

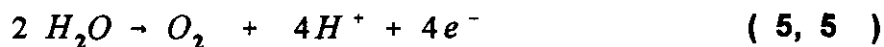
* En el E_{corr} se miden, a bajas frecuencias valores de Z más de 100 veces mayores en el estado pasivo (**Fig. 74**) que en el activo (**Fig. 69**), una proporción parecida a la existente entre las velocidades de corrosión correspondientes a ambas situaciones extremas.

* A fuertes polarizaciones catódicas, cuando todo el electrodo funciona como cátodo, no se producen grandes diferencias de comportamiento entre los electrodos activo y pasivo (**Figs. 70 y 75**). Probablemente la semirreacción parcial catódica sea idéntica en ambos.

* Consecuentemente, la semirreacción parcial anódica del sistema pasivo (**Fig. 76**) es incomparablemente más restrictiva que la catódica (**Fig. 75**), siendo, por tanto, y como es conocido desde antiguo, la que impone la cinética del proceso global en el E_{corr} (**Fig. 74**).

* Las R_i en toda la gama de potenciales en el sistema activo, si se exceptúa quizás la zona transpasaiva, son del mismo orden, de manera que no estarían demasiado alejados los límites de i_{corr} impuestos por un control catódico por difusión del oxígeno, o anódico por activación o por resistencia (**Figs. 60-72 y Tabla 13**). En todo caso, las R_i determinadas a polarizaciones anódicas son algo más elevadas que las determinadas en la zona catódica, de manera que el control será principalmente anódico.

* En la zona transpasaiva se igualan los comportamientos de los electrodos activo y pasivo (Figs. 73 y 77), señal de que se produce y determina la misma reacción en ambos casos, presumiblemente el desprendimiento de O_2 por descomposición del agua:



* A frecuencias elevadas se define un semicírculo, atribuible a las características del recubrimiento de mortero ^{158, 162}, poco dependiente de los estados activo o pasivo y del signo y magnitud de la polarización a que se somete el electrodo (Fig. 78). Este semicírculo permitiría analizar el efecto de diferentes aditivos sobre la resistividad del hormigón y otras variables que pueden estar relacionadas con ella, como la permeabilidad, o incluso la i_{corr} a través del control resistivo en las armaduras activas (Fig. 113).

5.2.7. COMPARACION CON OTROS METODOS DE PROTECCION

5.2.7.1 Aplicación de recubrimientos impermeabilizantes

Los factores desencadenantes de la corrosión en estado activo de las estructuras de hormigón armado, la carbonatación y los iones cloruros esencialmente, necesitan penetrar desde el exterior, razón por la cual los recubrimientos impermeabilizantes pueden ser, si se aplican en el momento oportuno, un método eficaz de protección. En ocasiones, incluso se aplican sobre estructuras en las que han penetrado ya los agresivos, bajo el supuesto de que el agotamiento del oxígeno

presente en la solución de la red de poros detendría la corrosión, al no poder realizarse el proceso parcial catódico.

En la presente investigación, y con fines primordialmente comparativos con el efecto protector de los iones NO_2^- , se ha aplicado un encapsulamiento impermeabilizante de resina epoxi a probetas de mortero sin aditivos, con Cl^- y con $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$, en dos estadios diferentes: a las 24 h de fabricadas las probetas, en el momento de desenmoldar, y a los 28-30 días, al término del periodo de curado.

Los resultados se reúnen en las **Figs. 80 y 79**, respectivamente. Puede comprobarse que el encapsulamiento no interfiere con la conservación del previsible estado pasivo en las probetas sin Cl^- o con $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$, con independencia del momento de aplicación. En cambio, cuando se aplica a probetas con sólo Cl^- , que deben corroerse en el estado activo, el hipotético agotamiento del O_2 disuelto en la fase acuosa se muestra eficaz exclusivamente si el encapsulamiento se aplica inmediatamente (**Fig. 80**), pero no si se hace una vez transcurrido un tiempo suficiente para que haya tenido lugar un ataque apreciable en el estado activo (**Fig. 79**). En este último caso se mantiene una velocidad elevada de corrosión sin aporte de oxígeno, o con un aporte pequeñísimo, que podría soportar i_{corr} unos 2-3 órdenes de magnitud inferiores, de acuerdo con los datos de permeabilidad al oxígeno de las películas de recubrimientos orgánicos¹⁷⁰. La difusión del oxígeno hasta las armaduras no puede por sí sola explicar las elevadas velocidades de corrosión, cercanas a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que se mantienen durante meses (**Fig. 79**). Debe pues coexistir una reacción catódica alternativa a la reducción del oxígeno.

Hay que descartar la reducción de Na^+ , K^+ o Ca^{2+} , iones abundantes en la fase acuosa del mortero, porque se necesitarían potenciales mucho más negativos que los que se alcanzan. Tampoco la reducción de iones Fe^{2+} o Fe^{3+} puede compensar en grado significativo el proceso parcial anódico de oxidación, puesto que no habría disolución neta de hierro en un medio desaireado.

La única alternativa verosímil es la reducción de protones, difícil de concebir en un medio tan alcalino como el mortero. Para que la reducción de protones fuera termodinámicamente posible, habría que contar con fenómenos de acidificación local fuertes. Procesos que han sido demostrados anteriormente con células de resquicio variable como las de la Fig. 19^{9, 10, 142}, en las que aparecían pHs en torno a 5 en el resquicio en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con adiciones de Cl^- que, en presencia de aire evolucionaban a valores de 1-2.

Con pHs de 5 y potenciales entre -500 mV y -700mV, vs. SCE, habituales en armaduras activas en un mortero húmedo, el punto representativo del sistema se localiza debajo de la línea que representa el desprendimiento de hidrógeno en el diagrama de Pourbaix para el hierro¹⁴⁶. Por lo tanto, la reducción de protones es una posibilidad admitida termodinámicamente. Más aun, si se considera que el E_{corr} es un potencial mixto, que integra la contribución de los ánodos y cátodos locales, es probable que el correspondiente a los ánodos locales esté situado muy por debajo del umbral de potencial al que comienza la reducción de protones. El proceso global podría responder a la secuencia de etapas esquematizadas en la Fig. 174 y ya descritas en el apartado 5.2.2.

5.2.7.2 Galvanización de las armaduras

El galvanizado de las armaduras se ha aplicado con desigual fortuna desde 1931 ^{38, 171} para evitar o retrasar el deterioro de las estructuras de hormigón armado en ambientes especialmente agresivos, pues, se insiste en este aspecto reconocido por todos, la elevada alcalinidad del hormigón es suficiente para garantizar la pasividad de las armaduras en ambientes normales y, por tanto, la durabilidad de las estructuras de hormigón armado.

Parece fuera de duda que el galvanizado resulta poco susceptible a la carbonatación, según demuestran datos extraídos de la bibliografía **Fig. 118** ^{39, 42, 172, 173}. Puede comprobarse que la carbonatación, contrariamente a los cloruros, no aumenta significativamente la velocidad de corrosión de las armaduras, e incluso la reduce en algunos casos. En consecuencia, podría resultar interesante su aplicación, incluso desde el punto de vista estético, en prefabricados con pequeño espesor de recubrimiento y en hormigones de baja calidad, fácilmente carbonatables. Aparte de que la galvanización de las armaduras retardaría mucho la aparición de manchas de óxidos de hierro, tanto como retrasara el comienzo de la corrosión del acero en estado activo, los productos de corrosión del cinc son mucho menos llamativos que los del hierro, lo cual tiene también su importancia en partes vistas de las estructuras.

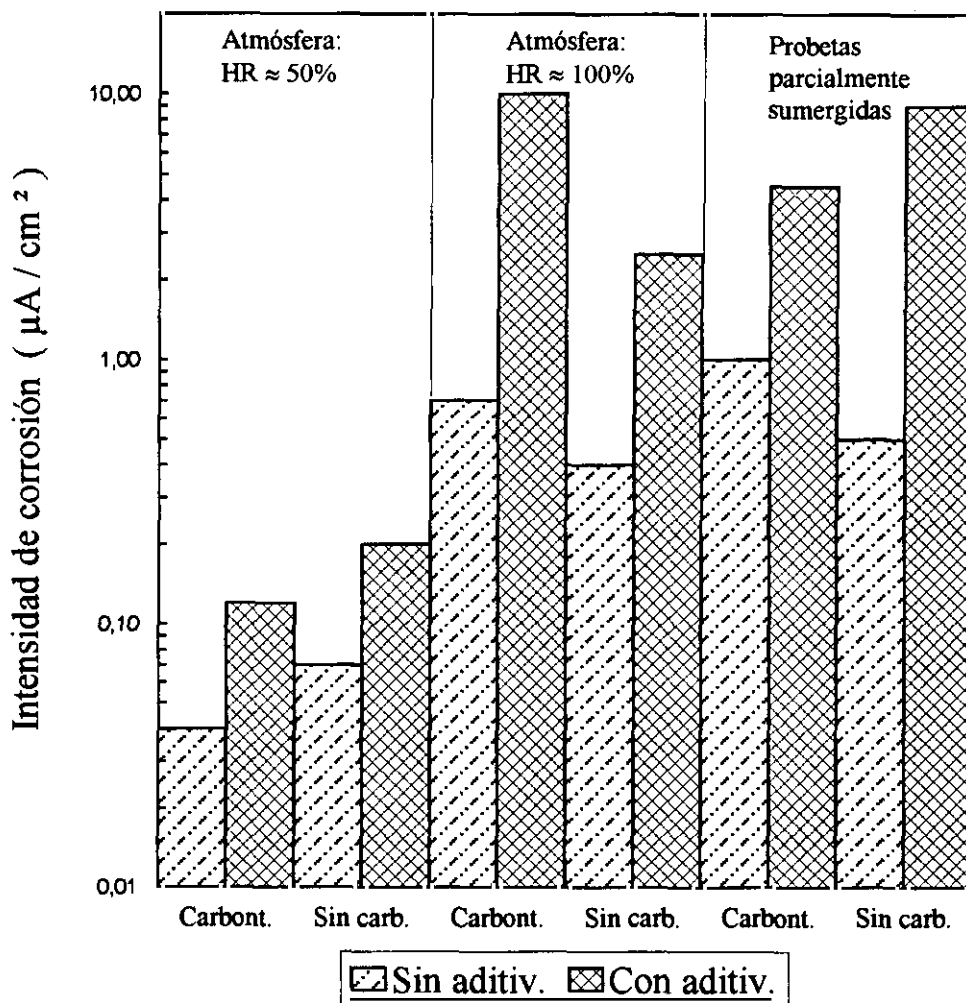


Fig. 118.- Resumen del comportamiento frente a los cloruros la carbonatación y las condiciones de exposición de las armaduras galvanizadas embebidas en mortero.

En cambio, los Cl^- , en cantidad suficiente, fuerzan la corrosión en estado activo. Puede conseguirse la pasivación polarizando anódicamente, pero ésta es mucho menos eficaz que en ausencia de cloruros y muy inestable, con una pequeña diferencia entre los potenciales de ruptura y de corrosión, $E_{\text{corr}} - E_r$, según queda patente en la Fig. 87.

La velocidad de corrosión en el estado activo es muy superior a la del estado pasivo, con $i_{\text{corr}} > 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo general (Figs. 81-85 y 89 y 90). Con tales i_{corr} el espesor normal del galvanizado por inmersión se consumiría en plazo corto, de 4-6 años, si se considera que $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ equivale, para una corrosión uniforme, a penetraciones de $15 \mu\text{m}/\text{año}$ en el caso del cinc.

Cabe pensar que capas pasivantes ya existentes, previamente formadas en soluciones sin Cl^- , podrían resistir luego el efecto de los Cl^- . Desgraciadamente los resultados obtenidos no permiten ser demasiado optimistas a este respecto, como prueban los hechos experimentales siguientes:

* Añadiendo solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un 2% Cl^- sobre capas pasivantes, previamente formadas en la misma solución sin Cl^- , se produce, en el término de pocas horas, un salto de potencial de unos 500 mV en dirección negativa y la multiplicación de las i_{corr} por factores comprendidos entre 10 y 100.

* Cuando los Cl^- llegan por difusión desde el agua de mar artificial, hasta la superficie de las armaduras galvanizadas embebidas en morteros sin cloruros, éstas pierden el estado pasivo, alcanzando $i_{\text{corr}} > 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, en el término de pocos meses, como prueban los resultados de la Fig. 119⁴². Hay que reconocer, no obstante, que el umbral de Cl^- necesario para destruir la pasividad es bastante más elevado en el caso de las armaduras galvanizadas que en las de acero desnudo, pues en estas se disparan las i_{corr} mucho antes, tal como puede observarse en la misma Fig. 119.

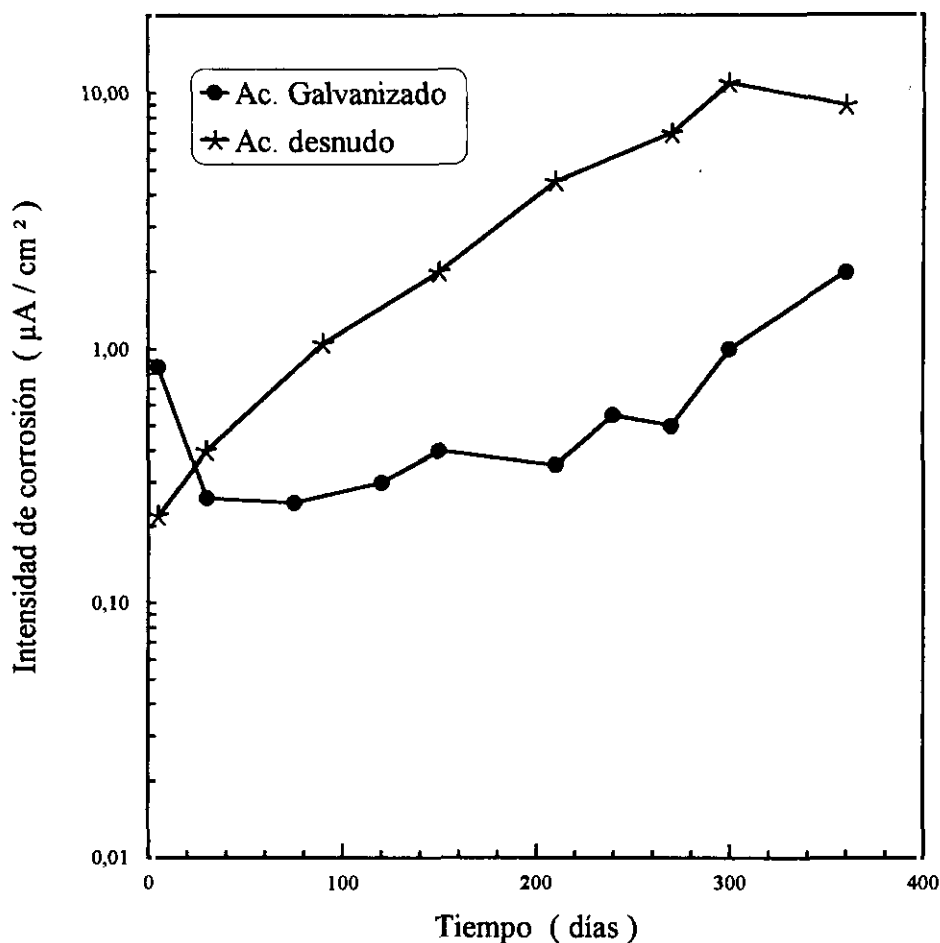


Fig. 119.- Evolución de las i_{corr} con el tiempo de redondos de acero desnudos y galvanizados, embebidos en mortero de relación cemento/arena/agua=1/3/0,6, sumergidos en agua de mar artificial.

La adición de NO_2^- , por otra parte, contrarresta la acción de los cloruros, manteniendo el estado pasivo, en concordancia con indicaciones previas de otros investigadores ⁴¹. Desgraciadamente dicha pasividad, aunque bastante eficaz mientras se mantiene (Figs. 82, 87 y 89), es poco estable, como prueba la proximidad entre los E_r y E_{corr} de la Fig. 87, para las soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un 2% Cl^- + 3% NO_2^- . En todo caso parece poco justificado el empleo de dos

métodos de protección complementarios, cuando los iones NO_2^- , por sí solos, proporcionan eficacias protectoras incluso superiores que cuando se emplean conjuntamente con el galvanizado (Figs. 91 y 92).

De acuerdo con los resultados analíticos (Fig. 96) y con la bibliografía precedente^{38, 139, 140}, los grandes láminas poligonales de las Figs. 93a, 93b y 95 están compuestas por hidroxincato cálcico, mientras que el óxido de cinc parece ser el producto de corrosión de los espacios interlaminares de las Figs. 93c y 94a, y de los aglomerados aciculares de la Fig. 94c. Dado que en ausencia de Cl^- casi toda la superficie se encuentra cubierta por láminas de hidroxincato, podría atribuirse a este compuesto la pasivación del galvanizado. El voltamograma de la Fig. 88 pone también claramente de manifiesto que se forman, en el margen de polarizaciones ensayados, dos productos de corrosión diferentes a los potenciales coincidentes con los dos máximos de la rama anódica.

Aun aceptando que la formación de hidroxincato sea necesaria para alcanzar el estado pasivo, los resultados de esta investigación indican que resulta también indispensable que la contaminación de Cl^- no sobrepase un umbral crítico de concentraciones. Dicho umbral es superior al tolerado por el acero (Fig. 119), pero inferior a la concentración del 2% de Cl^- aquí utilizada. Publicaciones muy recientes ponen de relieve, en concordancia con cuanto antecede, el evidente pero limitado valor protector de la galvanización de las armaduras^{174, 175}. El galvanizado resiste un umbral de Cl^- unas 2,5 veces mayor que el acero desnudo¹⁷⁴, lo cual retrasa evidentemente el comienzo de la corrosión del acero en medios muy agresivos, pero sólo temeporalmente. Y, por otra parte, los productos de corrosión del

galvanizado en hormigón con fuertes concentraciones de Cl^- , pueden ocupar unas 3,5 veces el volumen del Zn corroído, implicando fuerzas de expansión mayores que las debidas a muchos productos de corrosión del hierro ¹⁷⁵, conduciendo al agrietamiento del hormigón cuando sólo se ha disuelto la capa más externa, de Zn prácticamente puro, (Fig. 120) del galvanizado por inmersión.

Hay que hacer constar que la formación del compuesto pasivante no es inmediata, pues aun en soluciones exentas de Cl^- la corrosión es inicialmente muy elevada (Fig. 81), evolucionando en el plazo de pocas horas hacia cinéticas de corrosión una 100 veces más lentas (Fig. 82), evolución que puede detectarse por un ennoblecimiento del potencial de varios centenares de mV (Fig. 86).

En el galvanizado embebido en probetas de mortero las diferencias cinéticas entre los estados pasivo y activo son similares que las acabadas de analizar en soluciones saturadas de Ca(OH)_2 (parte superior de la figura 89), pero no son tan claras las diferencias entre los E_{corr} correspondientes a uno u otro estado (parte inferior de la figura 89). Estas similitudes en las i_{corr} y diferencias en los E_{corr} , entre ambos medios, quedan más patentes comparando las Figs. 90a y 90b entre sí. No podemos sugerir una razón totalmente convincente de comportamientos tan dispares, en cuanto a valores del E_{corr} se refiere. Puede ser que a tiempos largos termine formándose mayoritariamente hidroxincato cálcico tanto en soluciones saturadas de Ca(OH)_2 como en mortero y que este imponga un E_{corr} más positivo de $-1000 \text{ mV}_{\text{ecs}}$, estado que podría haberse conseguido en los ensayos en mortero (Fig. 90b), que se han prolongado mucho más tiempo (Fig. 89) que los ensayos en solución (Fig. 86). No obstante, este compuesto, que condiciona el potencial, permite velocidades

de corrosión muy diferentes en función de los estados activo y pasivo, es decir, de la presencia o ausencia de Cl^- para el mismo valor del E_{corr} (Fig. 90b).

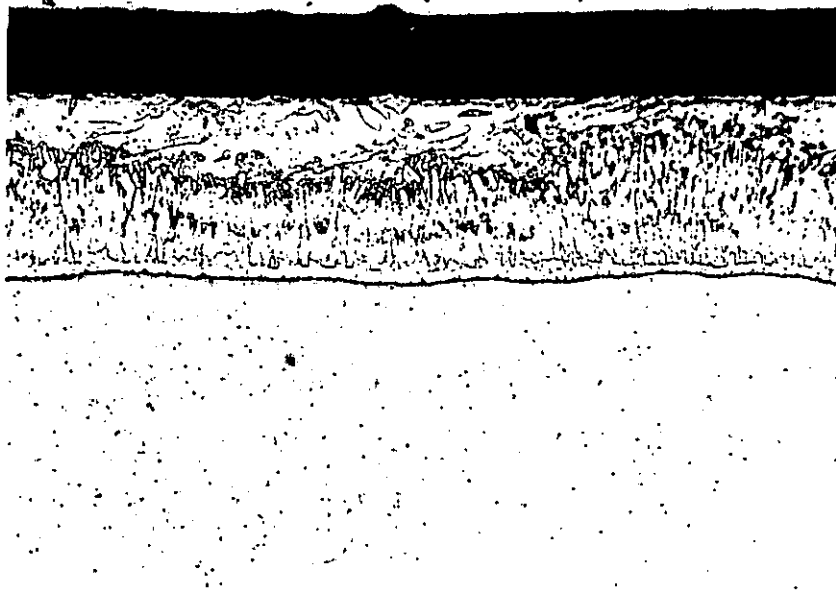


Fig. 120.- Estructura metalográfica del recubrimiento de galvanizado por inmersión en caliente del acero para armar, x 250.

Si se compara la Fig. 89 con la Fig. 91, aquella para electrodos de acero galvanizado y ésta para electrodos de acero desnudo puede observarse que los iones NO_2^- son, al menos, tan eficaces con el acero desnudo como con el galvanizado, por lo que nunca resultaría justificada la utilización conjunta de ambos métodos de protección.

Se quisiera resaltar, finalmente, que comparada la protección conferida por los nitritos, en presencia de Cl^- (sin Cl^- no es necesario ningún método de protección), con la otorgada por el galvanizado o por recubrimientos impermeabilizantes aplicados sobre la superficie del mortero, la dosificación correcta de nitritos destaca, con diferencia, como la forma más eficaz de preservar el estado pasivo en el sistema acero/hormigón, ante un ingreso eventual de Cl^- en la red de poros.

5.2.8 ENSAYOS A ESCALA INTERMEDIA ENTRE EL LABORATORIO Y LAS ESTRUCTURAS REALES

5.2.8.1 Principales dificultades para la aplicación de las técnicas electroquímicas *in-situ*

Con estos ensayos a escala intermedia entre las pequeñas probetas de laboratorio (**Fig. 21**) y las estructuras reales, no se pretende resolver los problemas que plantea la aplicación de las técnicas electroquímicas *in-situ*, que son muy complejos y objeto de otros Proyectos ^{116-118, 136-138}, sino complementar la formación personal del doctorando con la aplicación de dichas técnicas a la losa de las **Fig. 22** y **23**. Se trata de adquirir el convencimiento directo de que no se modifica el comportamiento de los nitritos con el cambio de escala, ni se invalidan, a pesar de la dificultad de aplicación, las técnicas electroquímicas de medida, de manera que la información obtenida en el laboratorio es extrapolable a estructuras reales.

No obstante, se van a recordar, en forma muy extractada, las principales dificultades que plantea la realización de medidas electroquímicas sobre estructuras reales.

Hasta hace pocos años, la investigación de la corrosión en las estructuras de hormigón armado resultaba tremendamente dificultada por la falta de acceso directo a las armaduras y por la necesidad de romper las muestras para obtener un solo dato, pues la evaluación se realizaba exclusivamente por procedimientos visuales o gravimétricos.

Con el desarrollo de las técnicas electroquímicas de estudio de la corrosión, a partir del decenio de los 60, se superaron estas dificultades y los avances fueron mucho más rápidos, al disponer de métodos cuantitativos y no destructivos de evaluación de la velocidad de corrosión que, con una sola muestra, permitían seguir la evolución del proceso de corrosión a lo largo del tiempo.

La aplicación de estas técnicas en el laboratorio no ofrece dificultad alguna, pero al tratar de aplicarlas en campo, a estructuras reales, se complican considerablemente las determinaciones.

La fuente principal de inexactitudes reside en que las señales eléctricas se extienden, a partir del contraelectrodo utilizado para imponerlas, una longitud crítica, desconocida en cada caso, atenuándose progresivamente hasta anularse (**Fig. 121**) ^{117-118 y 176}.

Por una parte, las señales eléctricas se reparten de modo no uniforme en el área afectada y, por otra, se desconoce ésta, no

pudiendo calcularse la velocidad de corrosión directamente a partir de la fórmula de Stern y Geary ⁹⁴, $i_{\text{corr}} = B / R_p$.

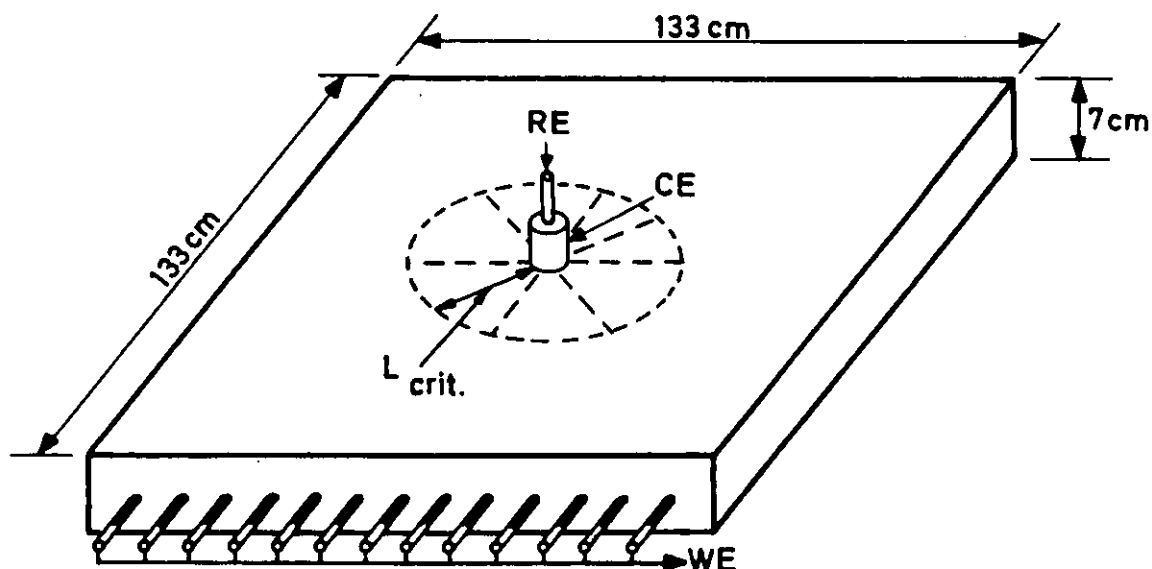


Fig. 121.- En grandes estructuras, las líneas de corriente se extienden más allá del límite del contraelectrodo, atenuándose progresivamente hasta desaparecer prácticamente a una longitud crítica, dependiente de la resistividad del hormigón y de la R_p de las armaduras.

La posibilidad de recurrir a contraelectrodos del mismo tamaño que las estructuras para conseguir, como en el laboratorio, un reparto uniforme de las señales eléctricas, resulta totalmente impracticable.

La aplicación directa de la fórmula de Stern se realiza en la práctica por algunos grupos de investigadores, pero en estructuras reales conduce a una R_p aparente, que puede inducir a graves errores,

sobre todo en las estructuras pasivas, en las que se pueden estimar i_{corr} muy superiores a las reales, hasta el punto de que resulta confusa la distinción entre estructuras pasivas y estructuras que se corroen en el estado activo. La Fig. 122 pone de manifiesto que esta forma de proceder puede dar lugar a errores dramáticos en las estimaciones de i_{corr} ¹⁷⁷.

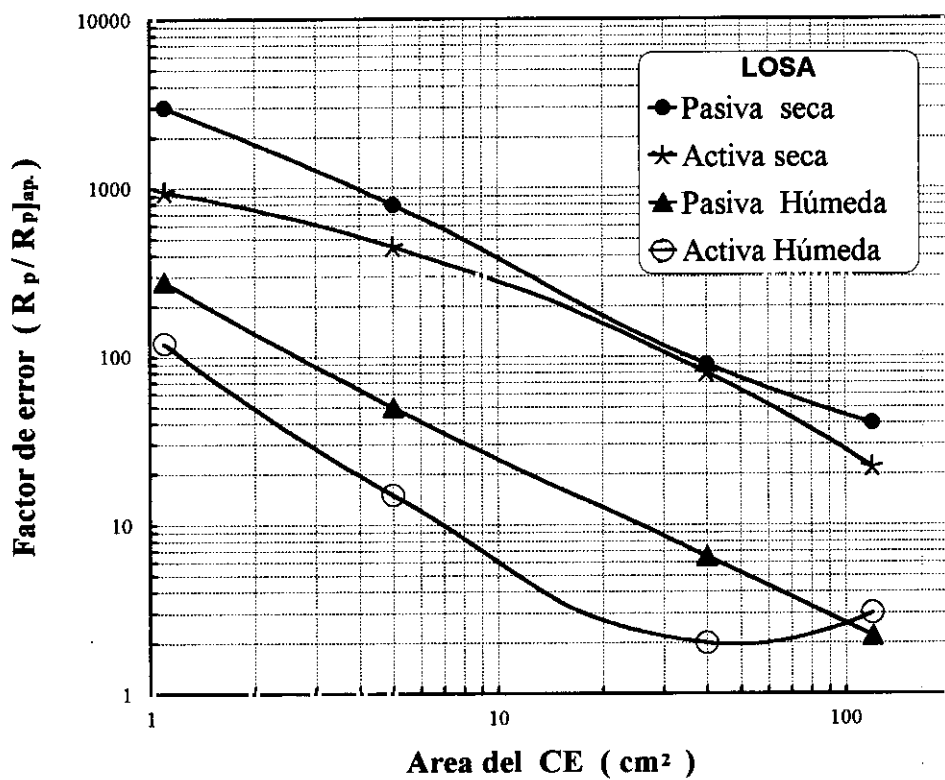


Fig. 122.- Errores cometidos, en función del tamaño del contraelectrodo, al estimar las i_{corr} en grandes losas de hormigón armado directamente a partir de la fórmula de Stern, sin tener en cuenta la atenuación de las señales eléctricas con la distancia.

El problema se puede afrontar de varios modos, en el CENIM, en colaboración con el IETcc, se investiga actualmente en tres direcciones:

- * A través de un circuito equivalente en "línea de transmisión" que reproduce aproximadamente el sistema y ofrece la posibilidad de un tratamiento matemático que tiene en cuenta la distribución heterogénea de las señales eléctricas (Fig. 123) ¹¹⁶⁻¹¹⁸ .
- * Forzando una distribución uniforme de las líneas de corriente en una pequeña zona de superficie conocida, confinándolas por medio de contra-electrodos auxiliares, como el anillo de guarda (Fig. 124) ¹³⁶⁻¹³⁸ .
- * Analizando el proceso de relajación del potencial después de aplicar un pulso galvanostático de corta duración^{123, 161, 163} o una descarga instantánea de cantidad de corriente ^{122, 178, 179} .

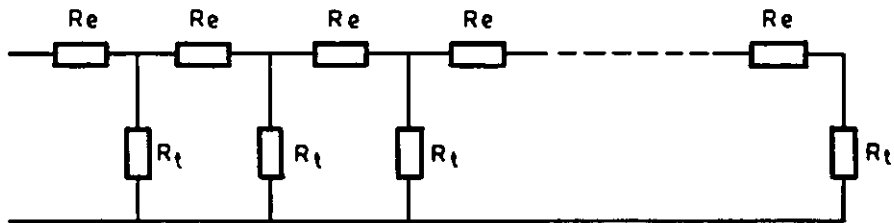


Fig. 123.- Circuito equivalente en línea de transmisión.

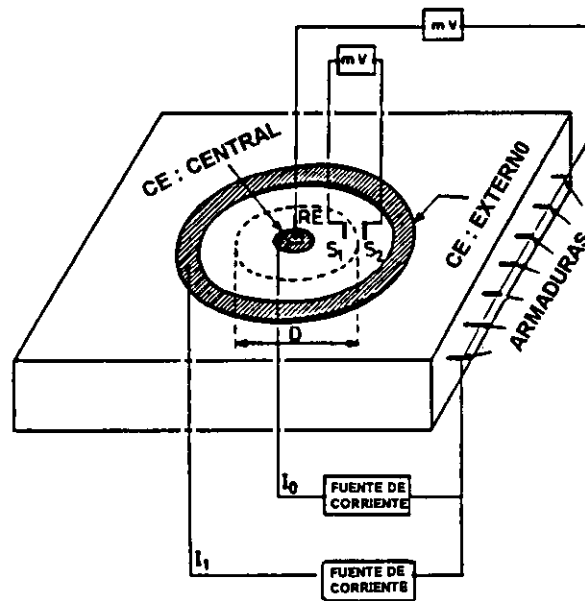
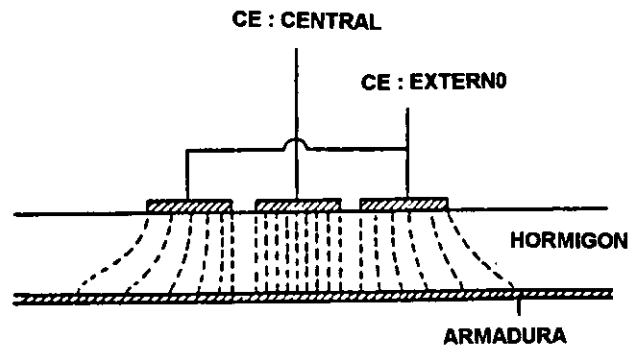


Fig. 124.- Esquema del confinamiento de las líneas de corriente en un área determinada con un anillo de guarda.

5.2.8.2. Mapas de potenciales y estimaciones de i_{corr}

Desde antiguo se han intentado obtener orientaciones cinéticas cuantitativas de las medidas de potencial, por tratarse de una determinación simple, rápida y que requiere una instrumentación muy sencilla.

El valor del potencial informa, en combinación con el pH del medio, de los posibles estados de la estructura y da incluso una indicación cinética cualitativa, asociando los riesgos graves de corrosión al estado activo y las garantías de durabilidad suficiente al estado pasivo, o a las condiciones de inmunidad de los diagramas potencial-pH.

Estos intentos de caracterizar el estado de las armaduras por su potencial están incluso recogidos en normas ¹⁸⁰. Se sugiere que si los potenciales son, numéricamente, menores que -200 mV frente al electrodo de referencia de Cu/CuSO₄, la probabilidad de que las armaduras de la zona inspeccionada se estén corroyendo es menor del 10%. Potenciales entre -200 y -350 mV, se considera que corresponden a comportamientos inciertos, que pueden variar entre el estado pasivo y otros con velocidades de corrosión relativamente altas. Si los potenciales son, numéricamente, mayores de -350 mV, se estima que la probabilidad de corrosión activa, en el lugar inspeccionado y en el momento de la inspección es mayor del 90%.

Basándose en la relación entre potencial y probabilidad de corrosión, se ha extendido como método de inspección a pie de obra la determinación de los mapas de potenciales de las estructuras, constituidos por un conjunto de líneas equipotenciales (Fig. 97). Se

localizan así sobre la estructura las zonas de potenciales más negativos, con una mayor probabilidad de corrosión, pudiendo realizarse sobre ellas una inspección más detallada que incluya, por ejemplo, determinaciones del contenido en cloruros, de la profundidad de la carbonatación, medidas del espesor del recubrimiento y comprobación de la apariencia de las armaduras.

La técnica se ha aplicado ampliamente a tableros de puentes piscinas, aparcamientos, balcones, depósitos, etc.¹⁸¹, y en la Fig. 97 se reproduce el mapa de la losa de las Figs. 22 y 23. Con áreas activas o pasivas puras (con las barras aisladas), tal como se ha construido el mapa de la Fig. 97, los E_{corr} determinan sin ambigüedad el estado pasivo o activo de las armaduras. Pero en las estructuras reales las áreas pasivas y activas están en cortocircuito y la elevada polarizabilidad de las primeras hace que, sobre todo en hormigones húmedos, se desplace su potencial hasta confundirse casi con el de las áreas activas, tal como puede apreciarse en la Fig. 99, esto puede inducir a considerar como activas áreas mucho mayores que las que realmente lo son. Pero es que además del estado pasivo o activo y de que se presenten o no en cortocircuito áreas en ambos estados, el E_{corr} depende, entre otros factores, del grado de humedad de la red de poros, de la disponibilidad de oxígeno y de que se mida en la superficie de la estructura o, mediante taladros, cerca de la interfase acero/hormigón¹⁷⁷. En conclusión, los mapas de potenciales dependen de tantos factores que se necesita de una gran experiencia para interpretarlos correctamente. A título de ejemplo, se sugiere observar de nuevo la Fig. 90b, donde se aprecian dos cinéticas de corrosión totalmente diferentes para valores coincidentes de E_{corr} . Ejemplos similares pueden aportarse muchos⁴².

A pesar de las limitaciones señaladas, los mapas de potenciales se han mostrado muy útiles para reducir el número de inspecciones destructivas, mucho más costosas, pues constituyen una herramienta bastante segura para delimitar las zonas de mayor riesgo en las estructuras, aunque resulten mucho menos fiables para comparar el comportamiento de estructuras diferentes.

Mucho más valiosos resultan los valores de las i_{corr} a la hora de estimar la vida residual de una estructura dañada por corrosión. En este sentido serían preferibles mapas de i_{corr} como el de la **Fig. 98**, que mapas de E_{corr} como el de la **Fig. 97**. Este mapa ha sido obtenido con un corrosímetro basado en el confinamiento de las señales eléctricas (**Fig. 124**)¹³⁸ y ha servido para comprobar que la eficacia del NO_2^- no cambia con el tamaño de la estructura, y como testimonio de que es posible aplicar fiablemente técnicas electroquímicas cuantitativas de estimación de la velocidad de corrosión con electrodos de pequeño tamaño muy manejables, también con independencia de tamaño de la probeta o estructura. En estas losas "a escala piloto" es muy fácil garantizar dicha fiabilidad, pues su tamaño es, todavía, suficientemente pequeño como para poder forzar la situación ideal de una distribución uniforme de las señales eléctricas, como en el laboratorio, sin más que tomar una barra como electrodo de trabajo y las dos adyacentes como contraelectrodo. En la **Fig. 125** se comparan las i_{corr} obtenidas, en la losa de la **Fig. 22**, con el corrosímetro basado en el confinamiento y las estimadas en la situación ideal de una distribución uniforme de las líneas de corriente. Puede observarse que la concordancia es satisfactoria.

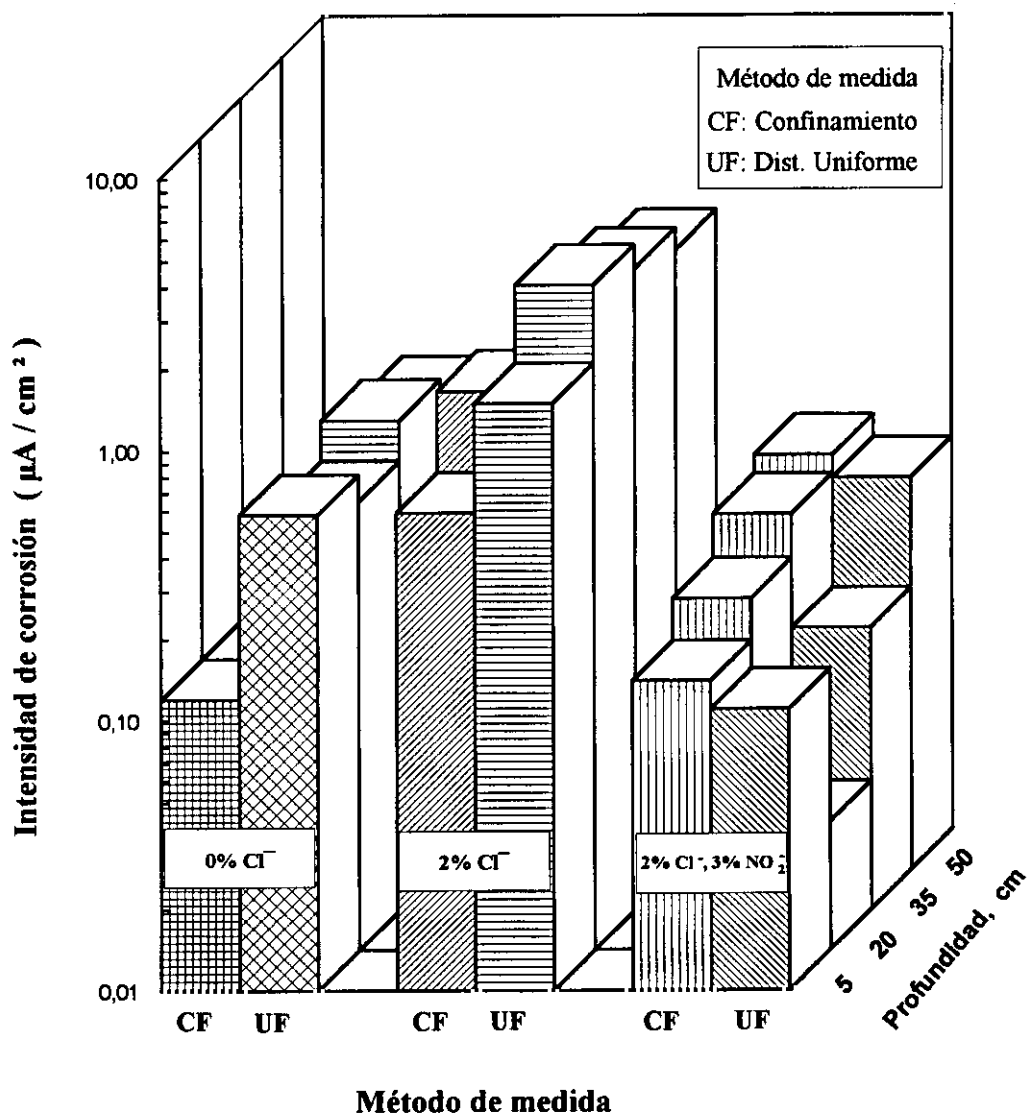


Fig. 125.- Comparación de las i_{corr} determinadas en la losa de la figura 22, con el corrosímetro basado en el confinamiento de las líneas de corriente y en condiciones ideales de una distribución uniforme de dichas líneas sobre la superficie de las armaduras.

6. *EVALUACION DE OBJETIVOS*

No se ha pretendido en ningún momento un análisis en profundidad del mecanismo o mecanismos de corrosión, las incursiones ocasionales en los aspectos termodinámicos tuvieron, más bien, la finalidad de recordar los fundamentos indispensables para comprender los efectos de los distintos factores de corrosión, presencia de Cl^- , NO_2^- y $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$ entre ellos, en la cinética de corrosión. Como estaba previsto, se ha afrontado la búsqueda de respuestas a las inquietudes que sigue planteando el control de la corrosión en las estructuras de hormigón armado mediante el empleo de inhibidores: el comportamiento de los nitritos en condiciones especialmente desfavorables; la puesta a punto de metodologías cómodas y fiables de comprobar el umbral crítico de inhibidor requerido para conservar el estado pasivo y controlar la eficacia de la inhibición conseguida; la temporalidad o permanencia de la acción inhibidora de los nitritos; la posibilidad de lograr la pasivación de armaduras precorroídas mediante la adición de nitritos, bien en el momento de fabricación, o por tratamiento externo de estructuras ya dañadas por corrosión con soluciones inhibidoras, y la apertura a la inhibición del acero en el hormigón por caminos alternativos al uso de nitritos, el único seguido, hasta ahora, en la práctica.

Los resultados obtenidos nos facultan para confirmar la elevada eficacia de los nitritos en condiciones de fuerte corrosividad imponiendo, cuando se emplean en las concentraciones adecuadas, cinéticas de corrosión propias del estado pasivo, con $i_{\text{corr}} \leq 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sin importar cual pudiera ser la velocidad de corrosión en su ausencia, de manera que la eficacia inhibidora es tanto mayor cuanto más agresivo sea el medio. Bien entendido que no es de esperar una protección permanente en todas las circunstancias. A continuación se va a tratar de expresar, en forma muy esquemática, el grado de cumplimiento de los objetivos planteados al comienzo de la investigación.

EVALUACION DE OBJETIVOS

OBJETIVO	GRADO DE CONSECUION
<p><i>Posibilidad de contrarrestar con NO_2^- efecto perjudicial de los Cl^-</i></p>	<p><i>Alto:</i> Se ha demostrado que con una relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ que supere un determinado umbral se puede garantizar la conservación del estado pasivo, tanto en soluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como en morteros y hormigones.</p>
<p><i>Determinación del valor umbral de la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$</i></p>	<p><i>Alto:</i> Se ha logrado un valor coincidente por tres procedimientos diferentes: representando E_{corr} vs $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$, R_p vs $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ e I_g vs $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$. Se han determinado, igualmente, los E_r y la eficacia de la protección conseguida para cada relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$</p>

<p><i>Determinación de la temporalidad o permanencia del efecto protector</i></p>	<p><i>Alto:</i> Se ha demostrado el riesgo de lixiviación del inhibidor, a pesar de la pequeña permeabilidad del mortero: La protección es permanente en estructuras aéreas y sólo temporal en condiciones de inmersión, en las que se requiere una gran calidad del hormigón y un espesor de recubrimiento alto.</p>
<p><i>Búsqueda de inhibidores alternativos a los nitritos</i></p>	<p><i>Bajo:</i> No se han encontrado otros inhibidores de eficacia comparable a los nitritos. Algunos que se mostraron prometedores en solución perdieron casi todo el poder protector en mortero. Gluconato y fosfato parecen resultar eficaces en superficies con fácil acceso de oxígeno, pero mucho menos que los nitritos en los resquicios.</p>
<p><i>Protección de superficies precorroidas</i></p>	<p><i>Bajo:</i> Ni la alcalinidad del mortero por sí sola, ni en combinación con los nitritos, es capaz de pasivar a las armaduras con grados de corrosión fuertes. Por lo tanto, la repetida aspersión de estructuras ya deterioradas con soluciones inhibidoras no puede considerarse como un método de protección para las mismas.</p>
<p><i>Estudio de electrodos fuertemente polarizados</i></p>	<p><i>Alto:</i> Las armaduras activas y pasivas se comportan de forma parecida en la zona transpasiva y bajo fuertes polarizaciones catódicas y diametralmente diferentes bajo polarizaciones anódicas menores que las necesarias para llegar a la zona transpasiva. La semirreacción anódica controla el proceso global de corrosión tanto en el estado pasivo como en el activo.</p>

<p><i>Comparación de la eficacia de los nitritos con la de otros métodos de protección</i></p>	<p>Alto: La eficacia de los nitritos para contrarrestar el efecto despasivante de los cloruros en el hormigón, si se utilizan con una dosificación correcta, es muy superior a la de los recubrimientos impermeabilizantes, si se emplean después de penetrar los cloruros (pues el agotamiento del oxígeno no supone la paralización de la corrosión) y a la galvanización de las armaduras.</p>
<p><i>Exploración de los problemas asociados al cambio de escala</i></p>	<p>Alto: Los resultados prueban que la eficacia de los nitritos es independiente del tamaño de la estructura. Los métodos electroquímicos, utilizados adecuadamente, suministran índices cuantitativos fiables de la velocidad de deterioro, independientemente también del tamaño de las probetas o estructuras.</p>

7. CONCLUSIONES

Los resultados presentados y discutidos en esta Memoria permiten enunciar las siguientes conclusiones:

1. Se ha demostrado que la adición de un 2% de NO_2^- es suficiente para contrarrestar el riesgo que representa, para la corrosión de las armaduras, utilizar agua de mar en el amasado del hormigón.
2. Se puede determinar fácilmente, en soluciones saturadas de Ca(OH)_2 con adiciones de Cl^- , el umbral de NO_2^- necesario para preservar el estado pasivo de tres maneras diferentes: midiendo la intensidad de las pilas de aireación diferencial, I_g (al conectar los dos componentes del macropar, áreas bien y mal aireadas, a través de un microamperímetro de resistencia cero); a partir de la variación del E_{corr} , y a través de la medida de la R_p de las áreas ocluidas y externas a los resquicios.
3. Los tres procedimientos mencionados en la conclusión anterior conducen al mismo umbral de inhibidor. El mantenimiento del estado pasivo requiere que la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ sea siempre ≥ 1 . Bajo tales condiciones la eficacia inhibidora es mayor que el 98% en agua de mar saturada de Ca(OH)_2 .

4. En condiciones de inmersión se produce una extracción del NO_2^- disuelto en la fase acuosa de los poros, que apoya la hipótesis de una protección exclusivamente temporal de las estructuras de hormigón armado bañadas por aguas salobres. La protección es tanto menos duradera cuanto menor es la calidad del hormigón.

5. No se han encontrado inhibidores, para la corrosión de las armaduras, de eficacia comparable a los nitritos. Algunos, como el resorcinol y el fluoroglucinol, que redujeron la corrosión a menos de un 10% en agua de mar saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, perdieron casi toda su eficacia en mortero, previsiblemente porque el gran desarrollo superficial de la red de poros adsorbe el inhibidor reduciendo su concentración en la fase acuosa.

6. Las adiciones de NO_2^- son capaces también de contrarrestar la acción de los cloruros sobre el galvanizado, manteniendo el estado pasivo, tanto en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como en mortero. Pero la pasividad en dichas circunstancias es poco estable, dada la pequeña diferencia entre los potenciales de ruptura y de corrosión, $E_r - E_{corr}$

7. La adición de NO_2^- en una dosificación adecuada (siempre que la relación $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-] > 1$), se muestra como un medio de protección mucho más eficaz, para contrarrestar la acción de los Cl^- , que la galvanización de las armaduras o la aplicación de recubrimientos impermeabilizantes sobre la superficie del hormigón, si se aplican una vez que hayan penetrado ya los Cl^- en cantidad suficiente para desencadenar la corrosión en estado activo.

8. La adición de nitritos, ya sea durante la fabricación de las probetas de mortero o por inmersión posterior de las mismas en soluciones que los contengan, se ha mostrado incapaz de pasivar a las armaduras con grados fuertes de corrosión.

9. La eficacia de los NO_2^- se mantiene con el cambio de escala, según se ha comprobado en losas de hormigón armado de tamaño considerable. Estas losas han servido, asimismo, para comprobar que los métodos electroquímicos, utilizados adecuadamente, por ejemplo confinando las líneas de corriente, suministran índices cuantitativos fiables de la velocidad de deterioro, independientemente del tamaño de las probetas o estructuras.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. P. Jimenez, A. García y F. Morán: Hormigón armado. Ed. Gustavo Gili, S.A., Barcelona 1987, p. 167.
2. M. Miranda y W. López: Estudio de la velocidad de corrosión de los refuerzos metálicos en estructuras de concreto. Tesis de Licenciatura. Univ. Nac. Aut. de México, Facultad de Química, 1988.
3. C.L. Page y K. W. Treadaway: *Nature*, 297 (n° 5862), 109.
4. P. Peguin, M. Ribaud, P. Longuet y A. Zelwer: *Cahiers du Centre Scient. et Tech. du Bat.*, n° 130, Cahier n° 1109, Junio, 1972.
5. D. Bonnet y M. Rubaud: *Cahiers du Centre Scient. et Tech. du Bat.*, n° 168, Cahier n° 1371, Abril, 1976.
6. 12-CRC Committee: *Materiaux et Constructions*, 9 (1976), 187.
7. J.A. González y C. Andrade: *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Ed. CSIC, Madrid 1984. Coordinador J.A. González. Capítulo VII, p. 183-215.
8. C. Andrade: *Materiales de Construcción*, N° 172, Oc.-Nov.-Dic. 1978.

9. E. Otero, J.A. González, S. Feliu, W. López y C. Andrade: 11th Int. Corros. Cong., Florencia (Italia), Abril 1990. Vol. 2, p. 2.459.
10. J.A. González y W. López: *Cem. Conc. Res.*, 23 (1993), 33.
11. C. Andrade: *Rev. Iberoam. Corros. Prot.*, XV (4) (1984), 27.
12. Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de la armaduras. C. Andrade (coordinadora). Ed. CSIC, Madrid 1989.
13. C.V. Lin: *ACI SP-65*, p. 225, 1980.
14. K. Braun: *Proc. 4th Conf. on Durability of Building Materials and Components*, p. 383. Singapore, 1987.
15. C. Andrade, C. Alonso, and J.A. González: An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability. *ASTM Symposium on Corrosion Rate on Reinforcements in Concrete*, Baltimore, USA, June (1988).
16. R.D. Browne, M. P. Geoghegan, and A.F. Baker: Corrosion of reinforcement in concrete construction. Chapter 13. Crane, A. P. (Ed.), *Soc. Chem. Ind.*, London (1983).
17. CEB Bulletin No. 162. Assessment of concrete structures and design procedures for upgrading. August (1983).
18. R.J. Currie: The implication of reinforcement corrosion for safety and serviceability of structures. En "*Corrosion of reinforcement in concrete construction*", Ed. A. P. Crane. Soc. Chem. Ind./Ellis Horwood Lmt., Londres 1983. Capítulo 1, pp. 11-17.

19. B. Isecke: Collapse of the Berlin Congress Hall prestressed concrete roof. En *"Corrosion of reinforcement in concrete construction"*, Ed. A. P. Crane. Soc. Chem. Ind./Ellis Horwood Lmt., Londres 1983. Capítulo 5, pp. 79-89.
20. Building collapses: Investigation and prevention. BRE News, Winter 1979.
21. K. Tuutti: Corrosion of steel in concrete. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm 1982.
22. P. Jimenez, A. García y F. Morán: Hormigón armado. Ed. Gustavo Gili, S.A., Barcelona 1987, p. 49.
23. Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de la armaduras. C. Andrade (coordinadora). Ed. CSIC, Madrid 1989, p. 40.
24. M.A. Guillén: Rev. Iberoam. Corros. Prot., XVII (2-6) (1987), 99.
25. K.C. Clear: FPC Annual Progress Report for period ending Sept. 1981. Project 4K, FHWA, 1981.
26. R.F. Stratfull: Criteria for the cathodic protection of bridge decks. Int. Conf. of Reinf. in Conc. Constructions. Londres, Jun, 1983.
27. B.S. Wyatt and D.I. Irvine: Mater. Perf., 26 (Dec) (1987), 12.
28. J.A. Apostolos, D.M. Parks and R.A. Carello: Mater. Perf., 26 (Dec) (1987), 22.
29. FHWA Demonstration Project N° 34. Interim Report-DP-34-2. NACE Task Group T-3K-2, FHWA, 1982.

30. M. Funahashi y J.B. Bushman: Corrosion, NACE, 47 (1991), 376.
31. J.B. Vrable and B.E. Wilde: CORROSION 79. NACE, Houston, 1970. Paper nº 135.
32. R.A. Barnhart: FHWA Memorandum. Federal Highway Administration, April 1982.
33. F.C. Porter: Concrete, 8 (1976), 29.
34. A.R. Cook and S.F. Radke: Chloride Corrosion of Steel in Concrete. ASTM-STP 629, 1977, pp. 51-60.
35. D. Stark: Measurement Techniques and Evaluation of Galvanized Reinforcing Steel in Concrete Structures. ASTM-STP 713, 1980, pp. 132-141.
36. C.E. Mange: Mater. Perf., 16 (July) (1977), 34.
37. H. Arup: Newsletter (Korrosion Centralen, Denmark), Nº 1, Oct. 1978.
38. M.C. Andrade and A. Macias: Galvanized Reinforcements in Concrete, en Surface Coatings-2. Ed. A. D. Wilson, J.W. Nicholson and H. J. Prosser.
39. J.A. González y C. Andrade: Br. Corros. J., 17 (1) (1982), 21.
40. H. Hildebrand y W. Schwenk: Weerk. u. Korr., 37 (1986), 163.

49. A. Molina, C. Andrade, C. Alonso y J.A. González: *Rev. Téc. Ing., Univ. Zulia (Venezuela)*, 8(2) (1985), 9.
50. W. López and J.A. González: *Cem. Conc. Res.*: 23 (1993), 368.
51. C. Alonso, C. Andrade and J.A. González: *Cem. Conc. Res.*, 8 (1988), 687.
52. G.K. Glass, C.L. Page and N.R. Short: *Corros. Sci.*, 32 (1991), 1238.
53. M.D.A. Thomas, J.D. Matthews and C.A. Haynes: "Chloride diffusion and reinforcement corrosion in marine exposed concrete containing pulverized-fuel ash", en *Corrosion of Reinforcement in Concrete*. Ed. C.L. Page, K.W. Treadaway and P.B. Bamforth. SCI, Londres 1990, pp. 198-212.
54. R.K. Dhir and M. Roderick: "Influence of PFA on proportion of free chlorides in salt contaminated concrete", en *Corrosion of Reinforcement in Concrete*. Ed. C.L. Page, K.W. Treadaway and P.B. Bamforth. SCI, Londres 1990, pp. 198- 212.
55. J.E. Slater, D.R. Lankard y P.J. Moreland: *Mater. Perf.*, (Nov.) (1976), 21.
56. S. Hettiarachchi and A.T. Gaynor: *Mater. Prot.*, (March) (1992), 62.
57. R.J. Craig and L.E. Wood: *Higway Res. Rec.*, (N° 328) (1970), 77.
58. D.F. Griffin: American Concrete Institute, SP-49, Detroit, 1975, 95.
59. N.S. Berke (Ed. V. Chaker: ASTM-STP 906, Philadelphia, 1986, pp. 78-91.

60. K.W.J. Treadaway and A.D. Russel: *Higways and Public Works*, September 1968, p. 40.
61. J.E. Slater: "Corrosion of Metals in Association with concrete", ASTM-STP 818, Philadelphia 1983, pp. 53-70.
62. N.S. Berke *Mater. Perf.*, (Oct.) (1989), 41.
63. C. Andrade: Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Julio, 1973.
64. C. Andrade, C. Alonso y J.A. González: *Materiales de Construcción*, 34 (nº 195) (1984), 41.
65. C. Alonso y C. Andrade: *Rev. Iberoam. Corros. Prot.*, (1983), 141.
66. C. Andrade, C. Alonso y J.A. González: *Cem. Concr. and Aggr.*, 8 (2) (1986), 110.
67. B. el-Jazairi y N.S. Berke: "The use of calcium nitrite as corrosion inhibiting admixture to steel reinforcement in concrete", en *Corrosion of Reinforcement in Concrete*. Ed. C.L. Page, K.W. Treadaway and P.B. Bamforth. SCI, Londres 1990, pp. 571-585.
68. V.K. Gouda y W.Y. Halaka: *Br. Corros. J.*, 5 (1970), 204.
69. M.G. Arber, H.E. Vivian: *Australasian J. Applied Science*, 12 (1961), 339.
70. S.X. Jin, K.K. Sagoe y F.P. Glasser: *Mag. Concr. Res.*, 43 (Nº 156) (1991), 205.

71. U.R. Evans: "Metallic Corrosion Passivity and Protection", 2nd Edition, Edward Arnold, Co., Londres, 1948, Chapter X, pp. 534-596.
72. N.R. Short, P. Lambert y C.L. Page: "Durability of Concrete, Aspect of Admixtures and Industrial By-Products", 2nd Int. Seminar of Swedish Council for Building Research. Suecia, Junio de 1989.
73. D. Briseman: Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Munich, 1971.
74. F. Tomazawe y colaboradores: Niho Architecture Society, Oct. 1987.
75. J.T. Lundquist, A.M. Rosemberg y J.M. Gaidis: "Improved Electrochemical test Procedure, The Int. Corros. Forum, San Francisco, California, March 1977.
76. N.S. Berke, and M.C. Hicks: ASTM G-1 25th Anniversary Symposium, ASTM, Philadelphia, Nov. 1989.
77. D.A. Hausmann: Mater. Prot., 11 (1967), 19.
78. C.M. Hansson y B. Sorensen: "The threshold Concentration of Chloride for the Initiation of Reinforcement Corrosion", en "Corrosion Rates of Steel in Concrete". Ed. N.S. Berke V. Chaker y D. Whiting. ASTM-STP 1065. Philadelphia 1990, pp. 3-16.
79. J.M. Gaidis y A.M. Rosemberg: Cem. Concr. Aggr., 9 (1) (1987), 30.
80. A.M. Rosemberg y J.M. Gaidis: Mater. Perf., Nov. (1979), 45.
81. N.S. Berke: CORROSION 87, NACE, Houston TX (1987), Paper N° 132.

82. N.S. Berke y K.M. Sundberg: CORROSION 89, NACE, Houston TX (1987), Paper N° 386.
83. N.S. Berke y L.R. Roberts: Proceedings 3rd CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete. Ottawa, Canada, Oct. 1989. ACI SP 119. Ed. V.M. Malhotra, 1989, p. 383.
84. N.S. Berke: 3rd Int. Conf on the use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Trondheim, Noruega, June 1989. ACI SP 114. Ed. V.M. Malhotra, 1989, p. 861.
85. Y.P. Virmani, K.C. Clear y T.J. Pasko: Report N° FHWA-RD-83- 012, Washington DC, Sept. 1983, p. 71.
86. "Laboratory Performance on Corrosion Control Methods". Interim Report, Research Program Division of Dakota Department of Transportation. Pierre, South Dakota, March 1984.
87. N.S. Berke y T.G. Weil: 2nd Int. Conf. on Performance of Concrete in Marine Environment. August 1988, St Andrews by the Sea, New Brunswick, Canada.
88. N.S. Berke, D.W. Pfeiffer y T.G Weil: *Concr. Int.*, 10 (12) (1988), 45.
89. Corrosion of Metals in Concrete: ACI, 222 R-85, Special Report by Comm. 222. August 1985.
90. U. Nuremberger: Series of Otto-Graf-Institut N° 79, Chapter 6, Stuttgart 1988.
91. P. Longuet et al.: *Revue Matér. Constr.*, 1 (1973), 35.

92. N.S. Berke: Corrosion inhibitors in concrete. pp.II.21.1 - II.21.7.
93. N.H. Furman:"Standard Methods of Chemical Analysis". 6th Ed. D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Londres... (1962), p. 745.
94. M. Stern and A.L. Geary: J. Electrochem Soc., 104 (1957),56.
95. M. Stern: Corrosion, 14 (1958),328t y 14 (1958), 440t.
96. M. Stern and E.D. Weisert:Proc. Am. Soc. Test. Mater., 59 (1959), 1280.
97. J.A. González:"Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas". Ed. CSIC, Madrid 1989. Capítulo VIII, pp. 199-227.
98. L.M. Callow, J.A. Ricahardson y J.L. Dawson: Br. Corros. J., 11 (1976), 123 y Br. Corros. J., 11 (1976), 132.
99. J.M. Sykes: Br. Corros. J., 25 (3) (1990), 175.
100. F. Mansfeld: "The polarization resistance technique for measuring corrosion currents" en *Advances in Corrosion Science and Technology*, Ed. M.G. Fontana and W. Staehle, Vol. 6 (1976).
101. J.A. González: "Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas". Ed. CSIC, Madrid 1989. Capítulo V, pp. 101-134.
102. Z. Szklarska-Smialowska y M. Janik-Czachor: Corros. Sci., 11 (1971), 901.

103. J.A. González: "Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas". Ed. CSIC, Madrid 1989. Capítulo VI, pp. 135-172.
104. K. Hladky, L.M. Callow y J.L. Dawson: *Br. Corros. J.*, 15 (1) (1980),20.
105. J.M. Bastidas, S. Feliu y M. Morcillo: *Rev. Metal. Madrid*, 22 (2)(1986), 120.
106. J.M. Bastidas, S. Feliu y M. Morcillo: *Rev. Metal. Madrid*, 22 (3)(1986), 178.
107. F. Mansfeld y M.W. Kendig:"Electrochemical Impedance Spectroscopy of Protective Coatings", en "Electrochemical Methods in Corrosion Research". Ed. M. Duprat. *Material Science Forum*, Vol. 8 (1986), pp.337-350.
108. D.D. Mac Donald y M.C.H. Mac Kubre: "Electrochemical Corrosion Testing". ASTM-STP 727. Baltimore 1981, pp. 110- 149.
109. G.W. Walter: *Corros. Sci.*, 26 (1986), 681.
110. S. Feliu y V. Feliu: Monografía nº 380 del IETcc, Abril 1985.
111. J.A. González, A. Molina, M.L. Escudero and C. Andrade: *Corros. Sci.*, 25 (1985), 917.
112. J.A. González, A. Molina, M.L. Escudero and C. Andrade: *Corros. Sci.*, 25 (1985), 519.
113. C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso and J.A. González: ASTM- STP 906, (1984), p. 43-63.

114. J.L. Dawson, D.G. John, M.I. Jafar, K. Hladky and L. Sherwood: "Electrochemical methods for the inspection and monitoring of corrosion in reinforced concrete" en *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Ed. C.L. Page, K.W.J. Treadaway and P.B. Bamforth, SCI, 1990, pp. 358-371.
115. S.G. McKenzie: *Corros. Prevention and Control*, Feb. (1987), 11.
116. S. Feliu, J.A. González, C. Andrade and V. Feliu: *Corrosion, NACE*, 44 (10)(1988), 761.
117. S. Feliu, J.A. González, C. Andrade and V. Feliu: *Corros. Sci.*, 29 (1989), 105.
118. S. Feliu, J.A. González, C. Andrade and V. Feliu: *Matér. et Const.*, 22 (1989), 199.
119. S.G. Millar, K.R. Gowers and R.P. Hill: *Europ. J. of NDT*, 2 (1) (1992), 17.
120. A.A. Sagües: *Corrosion measurement techniques for steel in concrete*. CORROSION 93 (New Orleans, March 1993) National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (USA), Paper N° 353.
121. P. Rodriguez, E. Ramirez and J.A. González: *Mag. Concr. Res.*, en prensa.
122. P. Rodriguez and J.A. González: *Mag. Concr. Res.*, en prensa.
123. B. Elsener, S. Müller, M. Suter and H. Böhni: "Corrosion monitoring in concrete structures", en *Corrosion of reinforcement in Concrete*, Ed. C.L. Page, K.W.J. Treadaway and P.B. Bamforth, SCI, 1990, pp. 348-357.

124. V.K. GOUDA and H.M. MOURAD, *Corros. Sci.*, **14**, 681 (1974)
125. V.K. GOUDA and H.M. MOURAD, *Corros. Sci.*, **15**, 307 (1975); **15**, 317 (1975) and **15**, 329 (1975).
126. F. MANSFELD, *Corrosion, NACE*, **27 (10)**, 436 (1971).
127. A.A. SAGÜÉS, *CORROSION 90*, Las Vegas (Nevada), April 1990, NACE Annual Conference, Paper 132.
128. J.E.B. Randles: *Discuss. Faraday. Soc.*, 1 (1947), 11.
129. D.S. John, P.C. Searson and J.L. Dawson: *Br. Corros. J.*, 16, 103 (1981).
130. Norma ASTM D-1141.
131. Norma ASTM E-104-51: *Recommended Practice for Maintaining constant Relative Humidity by means of Aqueous Solutions.*
132. J.A. González, S. Feliu, M.L. Escudero C. Andrade y A. Macías: *Relative influence of galvanic macrocells and local microcells in the corrosion of reinforced concrete structures.* Congress on Measuring and Trials in Civil Engineering, Lyon (Francia), September 1988.
133. S. Feliu, M.L. Escudero, J.A. González, A. Macías and C. Andrade: *Quantitative measurement of the corrosion rate using a small counter in the boundary of passive corroded zones of a long concrete beam.* Congress on Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTM, Baltimore, Maryland, June 1988.

134. C. Andrade, I. R. Maribona, S. Feliu, J.A. González Y S. Feliu Jr.: *Corros. Sci.*, 32 (2) (1992), 237.

135. I. Rodriguez-Maribona Galvez: Corrosión en estructuras de hormigón debida a la acción de macro pares situados en paralelo. Tesis Doctoral. Univ. Compl. de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas. Madrid 1990.

136. S. FELIU, J.A. GONZALEZ, S. FELIU Jr. and C. ANDRADE, *ACI Mater. J.*, Sept–Oct (1990) 457.

137. S. FELIU, J.A. GONZALEZ, M.L. ESCUDERO S. FELIU Jr. and C. ANDRADE: *Possibilities of the Guard Ring for the Confinement of the Electrical Signal in Polarization Measurements of Reinforcements*. CORROSION 89 (New Orleans, April 1989) National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (USA), Paper N° 623.

138. S. Feliu, J.A. González, V. Feliu, S. Feliu Jr., M.L. Escudero, I.A. Rodriguez-Maribona, V. Ausín, M.C. Andrade, J.A. Bolaño and F. Jimenez: *Corrosion detecting probes for use with a corrosion-rate meter for electrochemically determining the corrosion rate of reinforced concrete structures*. Patente USA N° 5,259,944. Nov. 1993.

139. A. Macías and C. Andrade, *Brit. Corros. J.*, 22 (2), 1987: 119.

140. A. Macías and C. Andrade, *Brit. Corros. J.*, 22 (3), 1987: 162.

141. J.R. GALVELE: In: *Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal and J. Kruger (Eds). The Electrochem. Soc. Inc.: Princeton, U. K., 1978, pp. 285–327.

153. R.T. Foley: *Corrosion*, 26 (2), 58 (1970).
154. K.K. Sagoe y F.P. Glasser: *Mag. Conc. Res.*, 41 (Nº 149) (1989), 205.
155. Miguel A. Sanjuán: *Cálculo del período de iniciación de la corrosión de la armadura del hormigón*. Tesis Doctoral, Univ. Compl. de Madrid, Fac. de Ciencias Químicas. Madrid 1992.
156. W. López: *Influencia de la temperatura y el grado de humectación de los poros en la durabilidad de las estructuras de hormigón armado*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Fac. de Ciencias Químicas, Enero de 1992.
157. J.A. González, W. López y P. Rodríguez: *Rev. Metal. Madrid*, 28 (5) (1992), 297.
158. J.L. Dawson: "Corrosion of Reinforcement in Concrete Constructions". Ed. A.P. Crane, Ellis Horwood. Chichester 1983, p. 175.
159. F. Wenger: *Metaux Corros. Ind.*, 62 (746), 307 (1987).
160. S. Feliu, J.A. González, C. Andrade y V. Feliu: *Corros. Sci.*, 26, 961 (1986).
161. C.J. Newton and J.M. Sykes: *Corros. Sci.*, 28, 1051 (1988). 162. K.K. Sagoe, F.P. Glasser and J.T.S. Irvine: *Br. Corros. J.*, 27 (2), 113 (1992).
163. P. Rodríguez y J.A. González: *Rev. Metal. Madrid*, 29 (3) (1993), 168.
164. ZPlot: *Electrochemical Impedance Software. Users Manual*. Versión 1.60. Charlottesville, Virginia (USA), 1992.

165. J.A. González, P. Rodríguez y S. Feliu: *Steel corrosion rates with start to introduce problems in reinforced concrete structures*. 1st Simposio Mexicano and 2nd Int. Workshop on Metallic Corrosion. Mérida, Yucatán (México). Marzo 1994. Paper 38.
166. H.M. Li: *The synergistic effects between molybdate and some other inhibitors for mild steel in 3% NaCl solution*. Proc. 11th Int. Corros. Cong., Florencia (Italia), April 1990. Vol. 3 p. 3.147-3.154.
167. O.T. de Rincón, O. Pérez, I. Longa y J. Ludovic: IV Cong. Iberoam. de Corros. Prot. y I Panamericano, Mar del Plata (Argentina). Oct. 1992. Proc. Cong. Panam., Vol I, p. 249.
168. W:D: Collins, R:E: Weyers and I:L: Qadi: Corrosion, NACE, 49 (1) (1993), 74.
169. J.A. González, W. López and P. Rodríguez: Corrosion, NACE, 49 (12) (1993), 1004.
170. F. Rodríguez: *Corrosión inducida por contaminantes hidrosolubles en la intercara metal/pintura*. Tesis Doctoral, Univ. Politécnica de Madrid, ETSII. Madrid 1994.
171. J.A. González, R. Vargas y C. Andrade: Rev. Metal. Madrid, 13 (2) (1977), pp. 113.
172. C. Andrade y J.A. González, *Rev. Iberoam. Corros. Prot.*, 15 (4), 1984: 35-41.
173. J.A. González, A.J. Vázquez and C. Andrade: *Matér. Const.*, 15 (88) (1982), pp. 271.

174. S.R. Yeomans: Corrosion, NACE, 50 (1) (1994), 72.
175. W.G. Hime and M. Machin: Corrosion, NACE, 49 (10) (1993), 858.
176. J.A. González, S. Feliu, C. Andrade and I. Rodríguez, Matér. Const., 24 (1991) 346.
177. J.A. González, M. Benito, A. Bautista y E. Ramirez: Rev. Metal, Madrid; en prensa.
178. Y. Sato, K. Kanno and M. Suzuki: *An application of coulometric method for rapid evaluation of metal corrosion rate in solution*. Proc. 7th Int. Cong. Met. Corros., Rio de Janeiro, 1978, pp. 1945-1955.
179. M. Suzuki, K. Kanno and Y. Sato: Werk. Korros., 31 (1980), 364.
180. Norma ASTM C876-87, *Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete*.
181. B. Elsener, S. Müller and H. Böhni: *Potential mapping and corrosion of steel in concrete*. En "Corrosion rates of steel in concrete", ASTM STP 1065. Ed. N.S. Berke, V. Chaker and D. Whiting, Philadelphia 1989.