



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INHIBIDORES EN EL INICIO Y PROPAGACIÓN
DEL PROCESO DE CORROSIÓN DE LAS
ARMADURAS EN EL HORMIGÓN ARMADO

Pascual Saura Gómez



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

TESIS DOCTORAL

**INHIBIDORES EN EL INICIO Y PROPAGACIÓN DEL
PROCESO DE CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN
EL HORMIGÓN ARMADO**

Autor

Pascual Saura Gómez

Directores

Pedro Garcés Terradillos

Mari Carmen Andrade Perdrix

Emilio Zornoza Gómez

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e
Infraestructura Urbana

Tesis Doctoral

INHIBIDORES EN EL INICIO Y PROPAGACIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN EL HORMIGÓN ARMADO

Presentada por: D. **Pascual Saura Gómez**

Para la obtención del
Grado de Doctor por la Universidad de Alicante

Dirigida por:

Prof. Dr. D. **Pedro Garcés Terradillos**

Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana

Prof. Dra. Doña **Mari Carmen Andrade Perdrix**

Instituto Eduardo Torroja de las Ciencias de la Construcción y el Cemento

Prof. Dr. D. **Emilio Zornoza Gómez**

Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana

Tribunal Calificador:

Presidente: Dr. Miguel Angel Climent Llorca

Secretario: Dr. Servando Chinchón Yepes

Vocales: Dr. Giacomo Moriconi

Dr. Luis García Andión

Dr. Jorge Juan Payá Bernabeu

Calificación:

Alicante, 2011

AGRADECIMIENTOS

Al principio todos los pensamientos pertenecen al amor. Después, todo el amor pertenece a los pensamientos.

Albert Einstein



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es la respuesta a la inquietud de profundizar en los diferentes aspectos del conocimiento y la investigación en el desarrollo de mi actividad profesional como arquitecto y arquitecto técnico, a través del conocimiento de la tecnología de la construcción en sus aspectos más físico-químicos, con un atractivo importante para mi formación.

Mi especial agradecimiento a mis directores Pedro Garcés Terradillos y Emilio Zornoza Gómez por su dedicación y colaboración a mis carencias más electroquímicas, necesarias para la realización de este trabajo; su aportación docente y dirección, bajo la tutela de Mari Carmen Andrade Perdrix, han hecho posible este trabajo de investigación. Ha sido una satisfacción tanto en lo académico como en lo personal.

Gracias a todos mis compañeros del laboratorio de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana por su ayuda y atención, propiciando un fenomenal ambiente de trabajo. A los servicios científicos y técnicos de la Universidad de Alicante, que han sido necesarios para la elaboración de este trabajo.

Gracias a mis padres Pascual y Rosa, hermanos Rosa, Nacho y Pablo, que siempre han apoyado mis iniciativas en cualquier aspecto profesional ó vital de mi trayectoria, porque su actitud ha respondido positivamente ante cualquier toma de decisiones. Gracias a mi hermano Paco, que comparte conmigo su vida profesional y junto con Rosa han hecho posible liberarme de tiempo para este trabajo.

A mi mujer Susi, que siempre ha respaldado con cariño y resignación cualquier dedicación a tareas que pudiesen resultar más extrafamiliares. Gracias por tu compensación en el tiempo dedicado a nuestros hijos: Pascual, Carlos y Sasha. Todo mi esfuerzo y dedicación va dirigido a vosotros, que sois el sentido de mi vida.

Gracias de verdad.

INDICE CONTENIDO

Si comienza uno con certezas, terminará con dudas; mas si se acepta empezar con dudas, llegará a terminar con certezas.

Sir Francis Bacon



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INDICE CONTENIDO

1.- INTRODUCCION

1.1. GENERALIDADES

1.2. INTRODUCCION ESPECIFICA

1.2.1. El fenómeno de la corrosión

1.2.1.1. La corrosión metálica

1.2.1.2. Termodinámica y estabilidad de los metales

1.2.1.3. Electrónica básica. Diagrama de Evans

1.2.1.4. Ejemplos de corrosión.

1.2.2. Mecanismos de corrosión de armaduras en el hormigón armado:

1.2.2.1. Iniciación y propagación de la corrosión:

1.2.2.1.1. Fase de inicio de la corrosión

1.2.2.1.2. Fase de propagación de la corrosión

1.2.2.2. Velocidad de corrosión.

1.2.2.3. Consecuencias

1.2.3. Corrosión inducida por carbonatación.

1.2.3.1. Carbonatación del hormigón

1.2.3.1.1. Penetración de la carbonatación.

1.2.3.1.2. Factores que influyen en la velocidad de carbonatación.

1.2.3.2. Tiempo de iniciación.

1.2.3.3. Velocidad de la corrosión.

1.2.4. Corrosión inducida por cloruros

1.2.4.1. Corrosión por picaduras

1.2.4.2. Iniciación de la corrosión

1.2.4.2.1. Umbral de cloruros.

1.2.4.2.2. Fijación de cloruros.

Estructuras expuestas a la atmósfera.

Estructuras sumergidas

1.2.4.2.3. Penetración de cloruros.

1.2.4.2.4. Coeficiente de difusión aparente.

1.2.4.3. Velocidad de corrosión.

Excepciones

1.3. PROTECCION A LA CORROSION DE LAS ARMADURAS EN EL HORMIGON ARMADO

1.3.1. Recubrimientos.

1.3.2. La durabilidad del hormigón

1.3.3. La corrosión de las armaduras.

1.3.4. Métodos de protección.

1.3.4.1. Recubrimientos metálicos: galvanizado

1.3.4.2. Recubrimientos plásticos, resinas y pinturas armadura

1.3.4.3. Protección catódica

1.3.4.4. Utilización de aceros inoxidables.

1.3.4.5. Los inhibidores de la corrosión.

Reacciones anódica y catódica

1.3.4.5.1 Los inhibidores de corrosión migratorios (MCI)

1.3.4.5.2. El nitrito sódico

1.3.4.5.3. Estudios con nitrito cálcico y microsílíce.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

3. OBJETIVOS

4. FASE EXPERIMENTAL

4.1. Materiales y disoluciones

4.1.1. Electroodos

4.1.2. Preparación de disoluciones

4.2. Técnicas de estimación de las velocidades de corrosión Icorr y equipos empleados

4.2.1. Medidas de intensidades de corrosión instantáneas y potenciales de corrosión

4.2.2. Medida de la pérdida gravimétrica

4.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica

4.3. Desarrollo experimental

5.- EFECTO DE LOS NITRITOS EN LA CORROSION DE ARMADURAS EN DISOLUCIONES NEUTRAS Y ACIDAS QUE SIMULAN LOS AMBIENTES ELECTROLITICOS DE LOS MICROPOROS DEL HORMIGÓN EN EL PERIODO DE PROPAGACIÓN.

- 5.1 Introducción
- 5.2 Descripción experimental
 - 5.2.1. Materiales y disoluciones
 - 5.2.2. Técnicas de medida
- 5.3. Resultados
 - 5.3.1. Evolución del nivel de corrosión I_{corr}
 - 5.3.2. Pérdidas de masa gravimétrica
 - 5.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica
- 5.4. Discusión
 - 5.4.1. Técnicas de medida
 - 5.4.2. Influencia del pH en el nivel de corrosión.
 - 5.4.3. Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[Cl]/[OH]$
 - 5.4.4. Efecto de los nitritos
- 5.5. Conclusiones

6.- INFLUENCIA DEL PH EN EL EFECTO INHIBIDOR DEL $NaNO_2$ EN LA CORROSION DE ARMADURAS EN LA PRIMERA FASE DEL PERIODO DE PROPAGACION.

- 6.1 Introducción
- 6.2. Descripción experimental
 - 6.2.1. Materiales y disoluciones
 - 6.2.2. Técnicas de medida
- 6.3. Resultados
 - 6.3.1. Evolución del nivel de corrosión I_{corr}
 - 6.3.2. Pérdidas de masa gravimétrica
 - 6.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica
- 6.4. Discusión
 - 6.4.1. Técnicas de medida
 - 6.4.2. Influencia del pH en la inhibición del nitrito.
 - 6.4.3. Influencia del pH en el nivel de corrosión.
 - 6.4.4. Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[Cl]/[OH]$
 - 6.4.5. Efecto de los nitritos
- 6.5. Conclusiones

7.- EL NITRATO DE SODIO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN DISOLUCIONES QUE SIMULAN LOS AMBIENTES ELECTROLÍTICOS EN LA CORROSIÓN POR PICADURA.

- 7.1 Introducción.
- 7.2 Descripción experimental
 - 7.2.1. Materiales y disoluciones
 - 7.2.2. Técnicas de medida
- 7.3. Resultados
 - 7.3.1. Estudio de corrosión en medios básicos
 - 7.3.2. Estudio de corrosión en medios ácidos
 - 7.3.3. Pérdida de masa gravimétrica.
 - 7.3.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica
- 7.4. Discusión
 - 7.4.1. Influencia del pH en el nivel de corrosión.
 - 7.4.2. Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[Cl^-]/[OH^-]$
 - 7.4.3. El nitrato de sodio como inhibidor de la corrosión.
- 7.5. Conclusiones

8.- EFECTO DEL HEXAMETILTETRAAMINA EN LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN DISOLUCIONES QUE SIMULAN LOS AMBIENTES ELECTROLÍTICOS DE LOS MICROPOROS DEL HORMIGÓN EN LA CORROSION POR PICADURA

- 8.1 Introducción breve del capítulo.
- 8.2 Descripción experimental
 - 8.2.1. Materiales y disoluciones
 - 8.2.2. Técnicas de medida
- 8.3. Resultados
 - 8.3.1. Estudio de corrosión en medios básicos
 - 8.3.2. Estudio de corrosión en medios ácidos
 - 8.3.3. Pérdida de masa gravimétrica.
 - 8.3.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica
- 8.4. Discusión
 - 8.4.1. Influencia del pH en el nivel de corrosión.
 - 8.4.2. Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[Cl^-]/[OH^-]$
 - 8.4.3. Efecto inhibidor del hexametiltetramina.
- 8.5. Conclusiones

9.- EFECTO DEL REDUCTOR DE CR VI (SIKAGRIND CHROME 2) EN LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN DISOLUCIONES QUE SIMULAN LOS AMBIENTES ELECTROLÍTICOS DE LOS MICROPOROS DEL HORMIGÓN EN LA CORROSIÓN POR PICADURA.

- 9.1 Introducción
- 9.2 Descripción experimental
 - 9.2.1. Materiales y disoluciones
 - 9.2.2. Técnicas de medida
- 9.3. Resultados
 - 8.3.1. Estudio de corrosión en medios básicos
 - 8.3.2. Estudio de corrosión en medios ácidos
 - 8.3.3. Pérdida de masa gravimétrica.
 - 8.3.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica
- 9.4. Discusión
 - 8.4.1. Influencia del pH en el nivel de corrosión.
 - 8.4.2. Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[Cl^-]/[OH^-]$
 - 8.4.3. Efecto inhibidor del Reductor de Cr VI.
- 9.5. Conclusiones

10.- ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN Y FOTOELECTRONICA DE RAYOS X [XPS] DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN OBTENIDOS EN LOS MEDIOS ESTUDIADOS

- 10.1. Introducción
- 10.2. Programa experimental.
 - 10.2.1. Preparación de probetas.
 - 10.2.2. Medidas de espectroscopia Raman
 - 10.2.3. Estudio mediante espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS).
- 10.3. Resultados y discusión.
 - 10.3.1. Resultados de velocidad de corrosión.
 - 10.3.2. Resultados de espectroscopia Raman.
 - 10.3.3. Resultados de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos (XPS).
- 10.4. Conclusiones

11.- CONCLUSIONES GENERALES

12.- REFERENCIAS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN DE LA TESIS

Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.

Albert Einstein



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN DE LA TESIS.

La corrosión de las armaduras es la causa principal en la disminución de la vida útil de las estructuras de hormigón armado. Uno de los procesos que supone mayor riesgo para la corrosión de las armaduras, además de la carbonatación del recubrimiento del hormigón, es la presencia de iones cloruro. Cuando existe una cantidad suficientemente alta de cloruros, se produce una ruptura local de la pasivación del acero, al tiempo que una disminución del pH de la disolución intersticial en los poros del hormigón, lo que motiva que aumente de forma significativa, la velocidad de corrosión de las armaduras. Por tanto, tiene mucho interés en el campo de la construcción, la investigación del comportamiento de sustancias inhibidoras en el inicio y desarrollo del proceso de corrosión de las armaduras, originado en un ataque por picadura debida a la presencia de cloruros.

En general, se considera un inhibidor de corrosión a toda sustancia que añadida al medio en pequeñas concentraciones disminuye la velocidad de corrosión del material. Los aditivos inhibidores se añaden al agua del amasado en el proceso de fabricación del hormigón, por lo que suponen una ventaja por su facilidad de utilización. Sin embargo su efectividad es discutible, cuando se trata de un ataque provocado por los iones cloruro ya que se han presentado resultados contrapuestos.

Se han utilizado muchas sustancias como inhibidores de corrosión en el hormigón: glicerofostato sódico, dicromato potásico, cloruro estannoso, fluorofostato sódico, cromatos de zinc o plomo, hipofosfito cálcico, benzoato sódico, aminoalcoholes, nitrito sódico y nitrito cálcico. De todos ellos, el nitrito es el que tiene mayor aceptación por su eficacia y compatibilidad con el hormigón.

Los inhibidores, en mayor o menor medida, han mostrado en general un comportamiento favorable a la hora de prevenir el problema de la corrosión de forma efectiva. Sin embargo, una vez que se inicia la corrosión, período de propagación, se produce una acidificación local y por lo tanto es necesario estudiar el efecto de los inhibidores en valores de pH distintos de los que se encuentran cuando el acero está pasivado. Para una mejor interpretación y conocimiento del comportamiento inhibitor, se plantea la investigación, tanto para cuando se inicia el proceso de corrosión, como para cuando se desarrolla libremente la misma. Para ello se simulan las condiciones de deterioro progresivo que se producen en la superficie de la armadura en un ataque de cloruros durante el período de propagación.

Para ello, se han estudiado los niveles de corrosión sobre armaduras en disoluciones que simulan ambientes electrolíticos a base de cloruros en los microporos del hormigón, tanto en el período de inicio como de propagación del proceso. Se ha estudiado el efecto de varios inhibidores cuando se añade en las mencionadas disoluciones.

Las disoluciones consideradas consistían en cloruro de sodio para condiciones neutras y cloruro de hierro (II) con diferentes concentraciones para condiciones ácidas. Además también se prepararon una gama de disoluciones que simulan la evolución de la disolución en los poros del hormigón durante el inicio del período de corrosión: adición de diferentes cantidades de FeCl_2 a una disolución saturada de hidróxido de calcio hasta alcanzar el pH deseado en cada uno de los casos. Estas disoluciones simularían la progresiva acidificación que tiene lugar durante el período de iniciación de la corrosión.

El cloruro de hierro (II) es un compuesto soluble que se produce durante la corrosión del acero como resultado del ataque de cloruros. Se ha investigado sobre la comparación de los resultados obtenidos mediante la aplicación de la técnica de la Resistencia de Polarización (R_p) con las pérdidas de peso determinadas por gravimetría. Además también se han reflejado los resultados de la espectroscopia de impedancia electroquímica.

Este trabajo, tiene como principal objetivo el estudio de la acción inhibidora de los iones NO_2^- , NO_3^- , Reductor de Cr (VI) y $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, y el mantenimiento de su eficacia cuando se produce una corrosión por presencia de cloruros, con una acidificación local que provoca la corrosión por picadura. Para ello se ha dividido el trabajo en las posibles situaciones de condición agresiva por este tipo de corrosión.

Para cada uno de los inhibidores, se ha discutido sobre los siguientes aspectos:

a) Técnicas de Medida, comprobando que las medidas de la Resistencia de Polarización R_p se han encontrado, de forma general, en coincidencia con las pérdidas gravimétricas.

b) Influencia del pH en la inhibición de la sustancia estudiada

c) Influencia del pH en el nivel de corrosión. Se han detectado tres regiones diferenciadas:

- En la región ácida ($\text{pH} < 5$) la corrosión continúa con la evolución del gas (H_2) y el nivel de corrosión I_{corr} aumenta con los pH más bajos.

- En las regiones neutras (pH entre 5 y 9,5) el nivel de corrosión no disminuye mucho con el aumento del valor del pH.

- En la región básica, para pH por encima de 9.5, se muestra una severa disminución de I_{corr} cuando el pH se incrementa debido a la pasivación de las armaduras de acero en un medio tan alcalino.

d) Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Se diferencian dos regiones identificadas:

- En las regiones ácidas y neutras, la I_{corr} disminuye ligeramente cuando baja la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ hacia 10^2 .

- A partir de pH alrededor de 9.5, para valores de $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] < 10^2$ se aprecia una marcada dependencia de I_{corr} con $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. La armadura se encuentra en una región alcalina, y los valores de I_{corr} , después de la pasivación, disminuyen

e) Efecto de los inhibidores

RESULTADOS

1.- Efecto de NaNO_2

- La adición de NaNO_2 sólo ha mostrado un limitado efecto inhibitor en la corrosión del acero en el período de propagación, cuando la concentración de cloruros y protones no es muy alta, o sea al principio del período de propagación.
- Además esto se observaba cuando la cantidad de NaNO_2 no era muy alta. Más adición de NaNO_2 no previene la corrosión, y puede incluso aumentar el nivel de corrosión del acero.
- Si el proceso de corrosión está muy desarrollado, con altas concentraciones de cloruro y de protones, ninguna adición de NaNO_2 puede reducir los niveles de corrosión.

2.- Efecto de NaNO_3

- En ambientes básicos, la adición de nitrato de sodio 0,1M reduce el nivel de corrosión. Mayores adiciones de inhibidor no proporciona diferencias significativas.
- En ambientes ácidos, la adición de nitrato de sodio no tiene una influencia importante sobre el nivel de corrosión del acero.
- La adición de nitrato de sodio ha demostrado un efecto inhibitor del proceso de corrosión sobre el acero cuando los cloruros y la concentración de protones no son altas (estado inicial de la formación de picaduras) y una concentración 0,1M de inhibidor es suficiente para reducir el nivel de corrosión. Mayores adiciones no implican más inhibición de la corrosión.
- Si la picadura de corrosión ha tenido tiempo para desarrollarse, es decir, altas concentraciones de Fe^{+2} y Cl^- , la adición de nitrato de sodio no tiene efectos significativos sobre el proceso de corrosión y es incapaz de reducir niveles de corrosión.

3.- Efecto de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

- La adición de hexametiltetraamina no ha mostrado un efecto inhibitor en la corrosión del acero tanto en el período de propagación como cuando la concentración de cloruros y protones no es muy alta.
- Para disoluciones básicas, la adición de hexametiltetraamina aumenta el nivel de corrosión
- Más adición de hexametiltetraamina no tiene un efecto inhibitor cuando la corrosión se encuentra en el período de propagación.

4. Efecto de Reductor de Cr (VI)

- La adición de reductor de Cr (VI) ha mostrado un ligero efecto inhibitor en la corrosión del acero en el período de propagación cuando la concentración de cloruros y protones no es muy alta.
- Para las disoluciones tanto básicas como ácidas, la adición de reductor de Cr (VI) disminuye el pH ligeramente, siendo el comportamiento contrario con el aumento en la concentración.
- Si el proceso de corrosión está muy desarrollado, con altas concentraciones de cloruro y de protones, cualquier adición de reductor de Cr (VI) puede reducir los niveles de corrosión, con mejor comportamiento al aumentar la concentración.

CONCLUSIONES

- El Nitrito de sodio y el Nitrato de sodio ofrecen un efecto inhibitor aceptable al principio del período de propagación de la corrosión, cuando la concentración de cloruros y protones no es muy alta. Si reproduce un excesivo aumento en la concentración de estos inhibidores, se reduce su efecto, incluso puede ser negativo. Si la picadura de corrosión se ha desarrollado, la adición de nitrito o de nitrato de sodio no tiene efectos significativos sobre el proceso de corrosión y es incapaz de reducir niveles de corrosión.
- El hexametiltetraamina no ha resultado tener efecto inhibitor ni en el inicio, ni el desarrollo de la corrosión producida por cloruros, sin embargo el reductor de Cromo (VI) (Sikagrind Chrome 2) tiene un ligero efecto inhibitor cuando comienza la propagación de la corrosión, y este efecto es considerable cuando la picadura ya se ha desarrollado, mejorando con el aumento de concentración.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa.

Mahatma Gandhi



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES.

Siempre tuve gran interés por las disciplinas técnicas y experimentales, y dentro de este campo, la aplicación de la química a aquello que nos rodea, a lo más cercano, a lo que nos afecta directamente en nuestro campo de actividad; en nuestro caso a las estructuras, y sobre todo, dada la importancia que tienen en el proceso constructivo y las implicaciones sociales que esto conlleva.

En mi formación como Aparejador ya tuve un primer contacto con el estudio y durabilidad de las estructuras de hormigón armado, mediante mi Trabajo Final de Carrera “*Alteración y Reparación de los Materiales Pétreos y el Hormigón Armado*”, donde ya me dediqué al conocimiento y comportamiento de los materiales en el Hormigón Armado.

Ahora me propongo avanzar en los conocimientos sobre la corrosión del acero en el hormigón armado y el estudio de la protección de las armaduras, ya que condiciona de forma muy directa la vida útil de la estructura.

Durante dos milenios, el hormigón preparado por los romanos usando cal, puzolana y áridos ha sobrevivido a los elementos, dando prueba de su durabilidad. Nos han llegado desde entonces prestigiosos trabajos de hormigón: edificios como el Panteón en Roma, cuya estructura actual fue completada en el año 125 d.C. y también estructuras en ambientes marinos han sobrevivido durante dos mil años. Esto demuestra claramente que el hormigón puede ser tan durable como la piedra natural, cuando no estén presentes causas específicas de degradación, como los ácidos o sulfatos, ciclos de hielo-deshielo, o áridos reactivos.

Con la utilización del hormigón se tiene la idea de un material muy duradero, dadas las características pétreas y cualidades mecánicas que dispone. Además el hormigón garantiza un medio muy adecuado para la protección de las armaduras gracias a su alcalinidad y la barrera física que produce sobre ella.

Si el diseño de una estructura de hormigón, la elección de materiales, la composición de la mezcla, la colocación, compactación y curado se llevan a cabo de acuerdo a las normativas actuales, entonces el hormigón es capaz, bajo la mayoría de condiciones ambientales, de ofrecer protección más allá de los 50 años típicos requeridos de vida de servicio en muchas estructuras ordinarias, al menos en regiones de clima suave. Por tanto, ante el presagio de un material sin necesidad de mantenimiento, con el paso del tiempo en las primeras estructuras, empieza a detectarse importantes patologías, sobre todo debidas a una mala calidad del hormigón y unos insuficientes recubrimientos de las barras de acero.

Sin embargo, bajo condiciones de alta agresividad (generalmente relacionados con la presencia de cloruros), incluso el hormigón que ha sido preparado y ejecutado correctamente puede perder sus propiedades protectoras y permitir la corrosión de las armaduras antes de que hayan transcurrido 50 años, a veces con graves consecuencias.

Por tanto, ese concepto de durabilidad casi eterna, ha variado actualmente, de tal manera que se considera la necesidad de un mantenimiento continuado en las estructuras de hormigón, incluso la actuación y reparación en estructuras con una edad superior a los 25-30 años.

El problema de la corrosión de las armaduras en el hormigón armado nace con la utilización de este material, que empieza a ser generalizado conforme avanza el siglo XX. A partir de la década de 1.960 empieza a tenerse conciencia de la importancia de la oxidación de las armaduras ya que se ha generalizado el uso de las estructuras de hormigón y empiezan a tener una edad suficiente como para constatar los problemas que surgen por los efectos de la corrosión.

Desde principios de los 80 se ha aumentado de forma significativa la actividad investigadora en torno a este problema. Desde entonces, se han establecido los principales aspectos *fisiológicos* relacionados con el comportamiento del acero en el hormigón, tales como la naturaleza de la disolución intersticial presente en el hormigón endurecido, la electroquímica del acero en este medio, el mecanismo de

protección del acero por una capa de óxido, etc. En cuanto a los aspectos patológicos, la investigación ha explicado la fenomenología y los mecanismos de corrosión, ha establecido las condiciones que dan lugar a la misma, las leyes que gobiernan su evolución, y ha desarrollado técnicas para su diagnóstico y control

Las estructuras de hormigón armado forman una parte importante de nuestra infraestructura. La combinación de la elevada resistencia a compresión del hormigón y las altas propiedades a tracción de la armadura, produce un material compuesto ideal, con un amplio abanico de aplicaciones en la construcción: edificación arquitectónica y construcción civil en losas, vigas, puentes, pilares, tanques y tuberías, son estructuras típicas que se pueden realizar con hormigón armado.

Estudiando la historia del hormigón armado se encuentran pocos casos donde una estructura haya fallado debido a cargas mecánicas que no se hayan considerado en la fase de diseño. Las normativas técnicas ofrecen suficiente información a la hora de dar una guía para diseñar una estructura adecuada que soporte todas las cargas mecánicas. Rara vez se encuentran fallos de las estructuras debidos a sobrecargas, pero se conoce un alto número de estructuras en las que la corrosión de la armadura ha conducido a fallos prematuros y reparaciones costosas. Por ello, la corrosión de las armaduras en estructuras, es ahora un aspecto que figura en el mantenimiento de edificios ya construidos y que ha provocado cierto número de colapsos estructurales. Las pérdidas ocasionadas por los fenómenos de corrosión que llevan consigo el deterioro y degradación de la estructura son muy importantes; de ahí la necesidad de la investigación y el desarrollo en el ámbito de la protección de las armaduras.

El deterioro de las estructuras, por la influencia que tienen los iones cloruro, y la carbonatación del hormigón en la corrosión del acero, empieza a motivar una incipiente preocupación por las importantes pérdidas económicas que supone a los países industrializados. De ahí que se tomen medidas importantes para evitar los costes de reparaciones y reposiciones de estructuras existentes. De ahí mi inquietud por profundizar en el conocimiento de los procesos de corrosión y su protección en elementos de hormigón armado.

1.2. INTRODUCCIÓN ESPECÍFICA

1.2.1. EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN

1.2.1.1. La corrosión metálica

Se puede entender por corrosión la reacción de un metal o aleación con el medio, produciéndose un deterioro de sus propiedades metálicas. Los metales se encuentran en la naturaleza, excepto los metales nobles, formando compuestos con otros elementos y para utilizarlos en su estado elemental hay que extraer el metal mediante un proceso de reducción. Para ello debemos comunicarle cierta cantidad de energía. Sin embargo, cuando el metal vuelve a su estado natural (óxidos, sulfuros, etc.) se produce un descenso de la energía, es decir, se produce una reacción espontánea.

Cuando un metal sufre un proceso de corrosión existe una reacción de oxidación y otra de reducción sobre la superficie del metal generándose una pila electroquímica en la cual si el circuito, cerrado cuando la corrosión se produce, es interrumpido, la pila deja de funcionar y la corrosión se detiene.

Un metal que se corroe está formado por una zona anódica, en donde se produce la reacción de oxidación del metal, un conductor electrónico que lleva los electrones hasta la zona catódica, lugar en el que se produce la captación de los electrones por parte de alguna de las especies presentes en la interfase, y un conductor iónico que mantenga el flujo de la corriente de iones y actúe como medio para que se desarrolle la reacción.

ÁNODO: zona de oxidación del metal que liberará los electrones.



CÁTODO: A través del propio metal los electrones serán captados por alguna sustancia existente en el electrolito. Dicha reacción es la de reducción, captación de electrones, y se produce en el cátodo.

La sustancia que capta los electrones y que forma parte del electrolito puede ser:

- Iones hidrógeno en medios ácidos.
- $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Oxígeno disuelto en el agua en medios alcalinos y neutros.
- $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

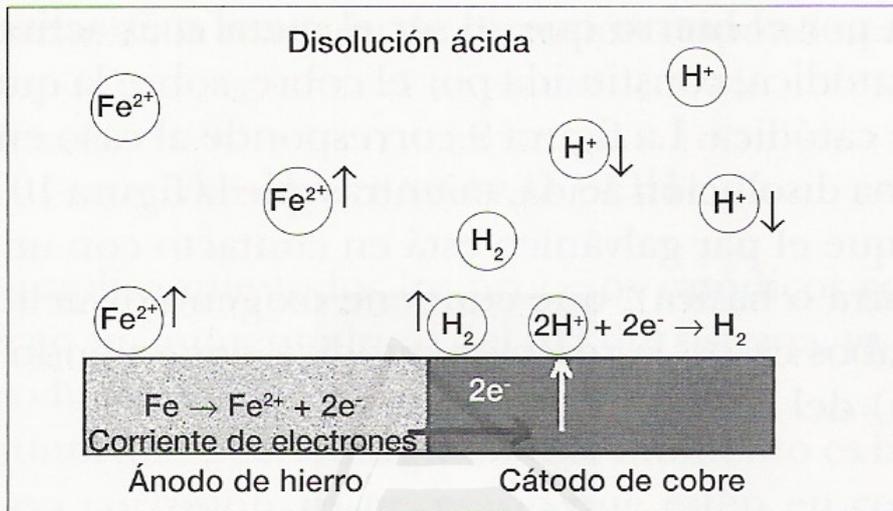


Figura I.1. Pila de corrosión: par hierro y cobre en contacto con electrolito ácido

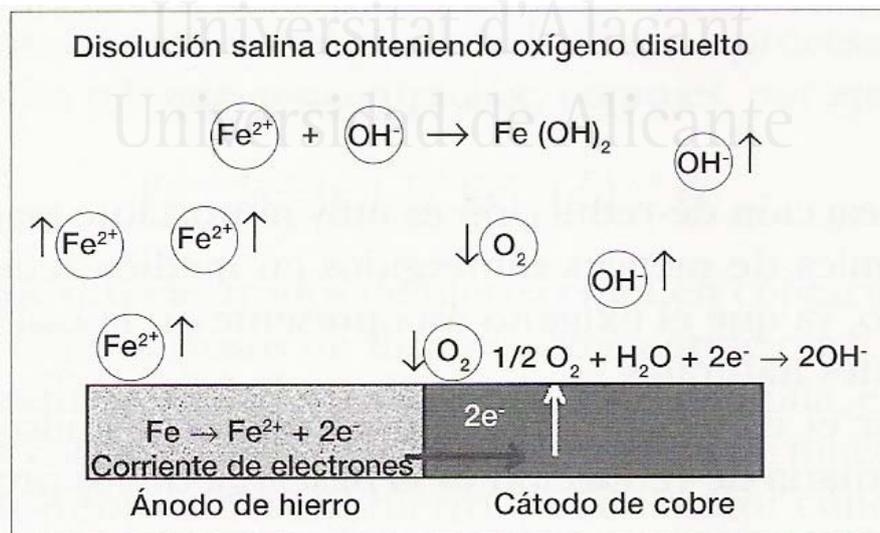


Figura I.2. Pila de corrosión: par hierro y cobre en contacto con electrolito neutro

Como consecuencia de las reacciones descritas y la aparición de productos de corrosión pueden originarse modificaciones en la velocidad de reacción, que en los casos más favorables puede dar lugar a una detención del proceso.

El proceso de corrosión supone, tal y como hemos descrito, la formación de una pila electroquímica y la teoría que describe este es la llamada “corrosión por pilas locales”. Uno de los aspectos que nos enuncia es que para que en un metal se produzcan dos zonas separadas espacialmente (ánodo y cátodo) deben existir impurezas u otras heterogeneidades en la superficie.

1.2.1.2. Termodinámica y estabilidad de los metales

Para la utilización de un material hemos de asegurar que es apto para su función. En cuanto a la corrosión, el criterio para tomar una decisión sobre su viabilidad es conocer su comportamiento ante la velocidad de oxidación, es decir, si la velocidad con la que ese metal se corroerá es despreciable o no y cómo va a afectar a su uso.

El campo de la termodinámica y de la cinética química nos ayudará a valorar estos aspectos.

Podemos utilizar la termodinámica para saber si se producirán las reacciones de reducción y oxidación. Por ejemplo, utilizar la relación entre la variación de energía libre y el potencial de equilibrio, para obtener el cambio de energía libre de las reacciones de oxidación y de reducción. Si esta variación de energía es negativa, se producirá la corrosión del metal espontáneamente:

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot E_p$$

siendo:

n: número de electrones que se pone en juego en el proceso

F: constante de Faraday de valor 96500

E⁰_p: potencial de la pila que a su vez será

$$E^{\circ}_p = E^{\circ}_c - E^{\circ}_a$$

“El metal con un potencial más negativo tiene mayor tendencia a oxidarse, es decir, será el agente reductor, mientras que el metal con un potencial menos negativo tiene menor tendencia a oxidarse, es decir, se reducirá, captará los electrones y por tanto se le llama agente oxidante”.

A continuación mostramos la llamada “serie electroquímica de los metales” que se trata de una tabla en la que los metales se encuentran ordenados según su tendencia a oxidarse, tomando como cero arbitrario la oxidación de hidrógeno a protón. Los potenciales más negativos corresponden a sustancias más reductoras.

POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO						
ACTIVO	Ca^{+2}	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	Ca	-2,76 V
	Mg^{+2}	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	Mg	-2,34 V
	Al^{+3}	+	$3 e^-$	\leftrightarrow	Al	-1,67 V
	Zn^{+2}	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	Zn	-0,76 V
	Fe^{+2}	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	Fe	-0,44 V
	Sn^{+2}	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	Sn	-0,14 V
	Pb^{+2}	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	Pb	-0,13 V
NOBLE	2H^+	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	H_2	0,00 V
	Cu^{+2}	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	Cu	+0,34 V
	Ag^+	+	e^-	\leftrightarrow	Ag	+0,80 V
	Hg^{+2}	+	$2 e^-$	\leftrightarrow	Hg	+0,85 V
	Au^{+3}	+	$3 e^-$	\leftrightarrow	Au	-1,50 V

Tabla I.1. Serie electroquímica

- DIAGRAMAS DE POURBAIX

Otro de los mecanismos que utilizan en la termodinámica para saber si se dan las condiciones para producirse la corrosión son los diagramas potencial-pH : Pourbaix.

Si la corrosión se produce en medio acuoso se pueden originar iones en disolución que pueden participar en reacciones de equilibrio con otros iones del medio, incluso los del agua. De este modo, la reacción de corrosión depende de una serie de reacciones en las que intervienen los iones del agua, es decir, dependen del pH del medio.

Los diagramas de Pourbaix indican las condiciones de potencial y de pH en que el metal se corroe, se pasiva o permanece inmune. El estado de “pasividad” supone que el metal se recubre de una capa de óxidos que actúa de barrera impidiendo la posterior oxidación. El estado de “inmunidad” supone que el metal no se corroe al no darse las condiciones termodinámicas para ello.

Como ejemplo, se adjunta el diagrama de Pourbaix correspondiente al Fe:

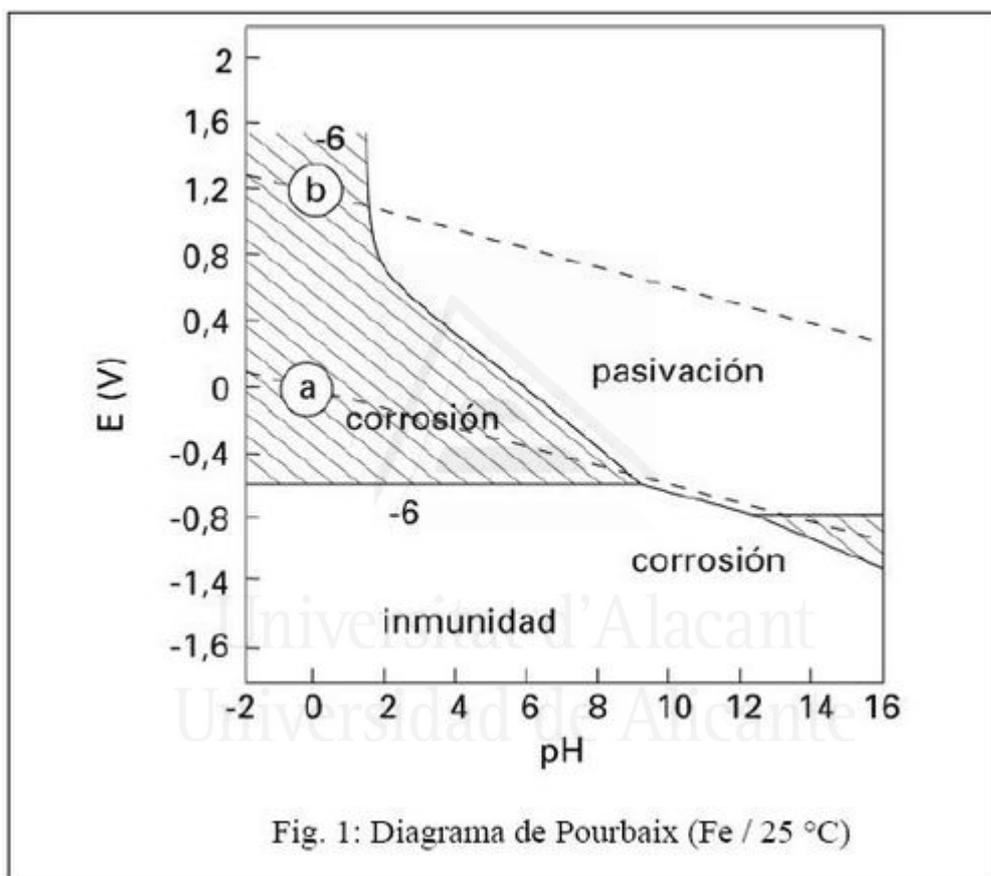
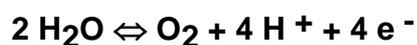


Figura I.3. Diagrama simplificado de Pourbaix para el Fe a 25°C

Las líneas de puntos delimitan las zonas donde el agua es termodinámicamente estable; por debajo de la línea inferior se produce su reducción, con evolución del hidrógeno según la reacción:



De igual manera, por encima de la línea superior se produce su oxidación con la evolución del oxígeno, según la reacción:



Sin embargo, estos diagramas se han de utilizar con precaución ya que cuando un diagrama potencial-pH indica que un metal es inmune a la corrosión, lo es siempre que el pH en la inmediata vecindad de su superficie sea el que se supone que debe ser. Por otro lado, cuando el diagrama indique que un determinado proceso de corrosión puede producirse espontáneamente, esto no significa que la corrosión se de realmente en la práctica. Para que ocurra así, es necesario que sea apreciable la velocidad del proceso de corrosión. Es entonces donde se abre camino el estudio de la cinética de las reacciones.

1.2.1.3. Electrónica Básica. Diagrama de Evans

Para desarrollar este estudio, se debe de considerar dos ideas fundamentales:

1- La velocidad de corrosión viene dada por la intensidad de la corriente de corrosión, I_{corr} que se corresponde con la corriente de disolución del metal, I_a (anódica), y con el signo cambiado, igual a la corriente de reducción, I_c (catódica), en las zonas fuente de electrones.

$$I_{corr} = I_{anódica} = - I_{catódica}$$

A su vez,

$$I_{corr} = I_a = i_{anódica} * A_{anódica} = i_a * A_a$$

Donde:

$i_{anódica}$: densidad de corriente en el ánodo

$A_{anódica}$: área del ánodo

De forma semejante:

$$I_{corr} = - I_c = i_{catódica} * A_{catódica} = - i_c * A_c$$

2- Existe una potencial de corrosión en toda la superficie del metal que se corroe. Este potencial acompaña a las corrientes de disolución del metal y de reducción, es decir:

$$E_{corr} = E_c = E_a$$

- DIAGRAMAS DE EVANS

La mayoría de los factores que afectan a la velocidad de la corrosión se pueden comprender a partir de una superposición gráfica de las curvas de intensidad-potencial para las reacciones de disolución-oxidación del metal y de reducción. Son los llamados diagramas de Evans.

Como ejemplo, vamos a tomar la reacción de disolución del metal:



Construiremos entonces una curva que represente la variación del potencial del electrodo, M, con la corriente de oxidación que atraviesa la interfase electrodo-electrolito. En el mismo diagrama que hemos dibujado, construiremos otra curva que representará la variación del potencial del electrodo, M, con la corriente asociada con la reducción de las sustancias que ganan los electrones. El punto en el que se igualan la corriente de oxidación del metal y la corriente de reducción es la corriente de corrosión y el potencial correspondiente a dicha corriente es el potencial de corrosión.

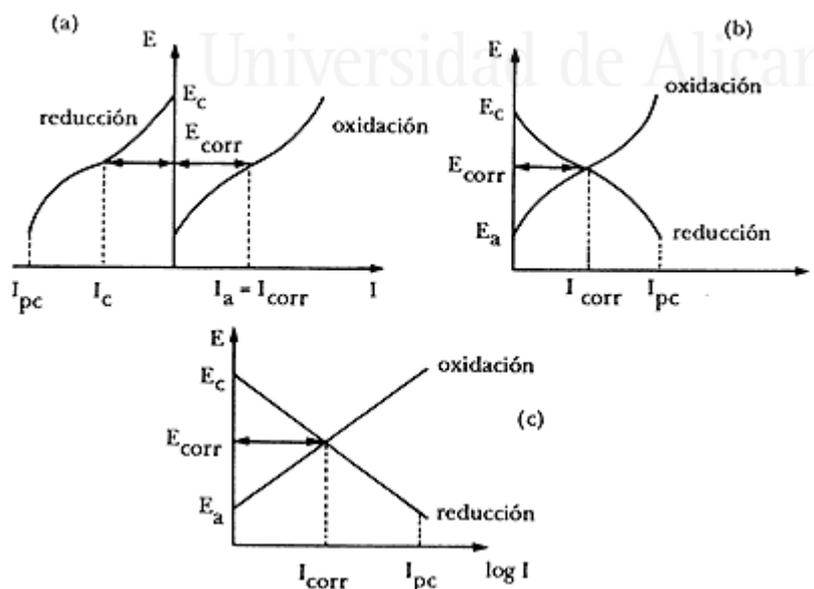


Figura I.4. Diagrama de Evans de un Sistema en corrosión

Cuando la cinética de los dos procesos, anódico y catódico, es tal que una pequeña variación en la corriente catódica provoca una gran variación en la corriente anódica (o sea en la corriente de corrosión), se dice que el sistema está bajo control catódico. Inversamente, cuando una pequeña variación en la corriente anódica produce un gran desequilibrio en el proceso catódico, o sea, en la intensidad de corrosión, se dice que el sistema está bajo control anódico. En la **figura I.5** se representan ambos casos. Es posible encontrar situaciones en que se presente un control mixto, es decir, son aquellos casos en los que la corriente de corrosión queda controlada por las reacciones de oxidación y de reducción o bajo un control óhmico, o sea, que la caída IR en el electrolito determina la corriente de corrosión. El control óhmico es el control del sistema que se está corroyendo por parte del flujo de los iones en el electrolito.

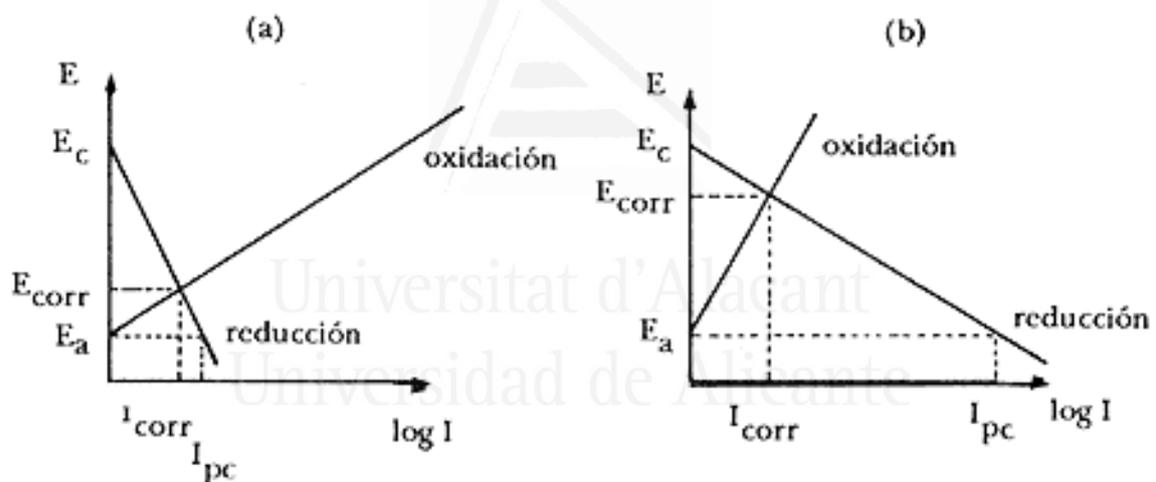


Figura I.5. Sistema bajo control: (a) anódico, (b) catódico.

En los sistemas en corrosión en los cuales la reacción catódica predominante es la reducción del oxígeno, O_2 , agua de mar por ejemplo, según



se tiene un control catódico. La intensidad de corriente depende de la disponibilidad del O_2 que llega a la interfase metal/electrolito, la cual está limitada por la velocidad con que el O_2 llega del seno del electrolito hasta la interfase.

1.2.1.4. Ejemplos de corrosión

1.- Por aireación diferencial:

Si una parte del metal tiene mayor acceso al oxígeno que una zona más priva de éste, la reducción del oxígeno tiende a producirse en la zona rica en oxígeno y la disolución del metal tiende a producirse en una zona empobrecida en oxígeno.

A continuación se muestran algunos ejemplos de corrosión por aireación diferencial:

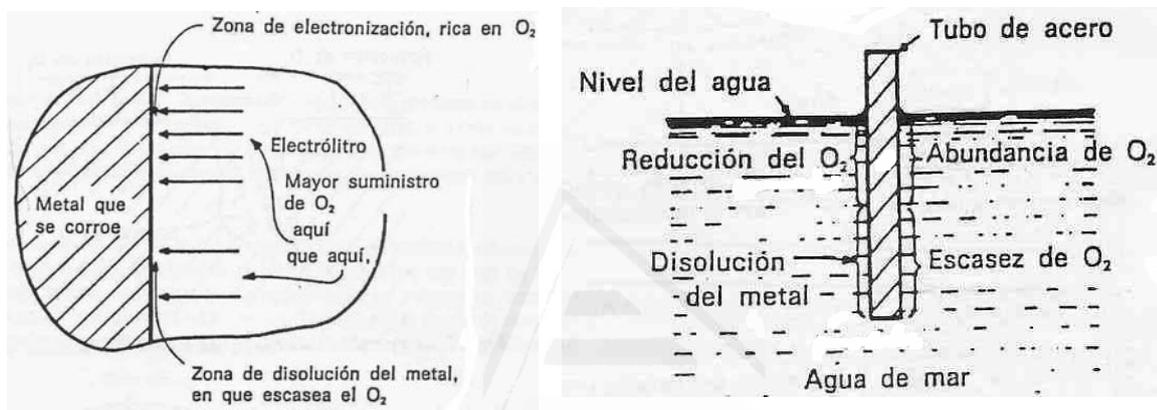


Figura I.6. Ejemplos de corrosión por aireación diferencial

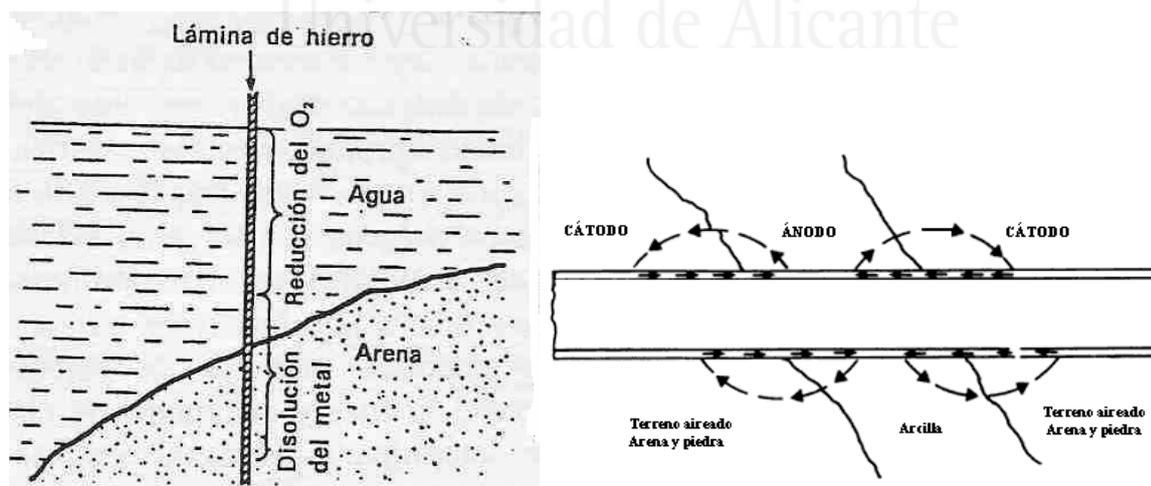


Figura I.7. Ejemplos de corrosión por aireación diferencial

2.- Por corrosión galvánica:

Se produce al poner en contacto dos metales que tienen diferentes potenciales de equilibrio en consecuencia presentan una diferente velocidad de corrosión en un ambiente dado. El metal menos noble actuará de ánodo inyectando electrones al metal más noble, que actuará de cátodo.

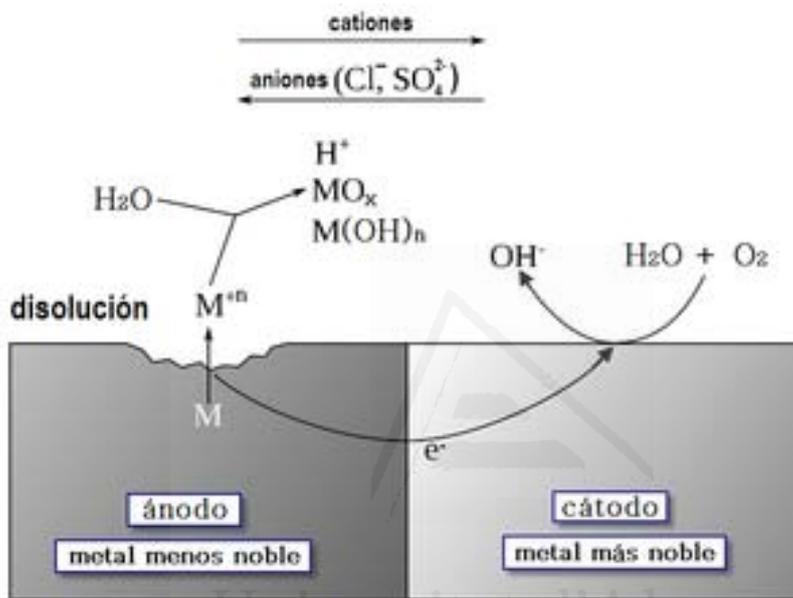


Figura I.8. Esquema por corrosión galvánica

1.2.2. MECANISMOS DE CORROSION DE ARMADURAS EN EL HORMIGON ARMADO.

Durante la hidratación del cemento se obtiene una disolución en los poros altamente alcalina (pH entre 13 y 14), principalmente de hidróxidos de sodio y potasio. En este ambiente, los compuestos termodinámicamente estables del hierro son óxidos y oxihidróxidos de hierro. Por tanto, para un acero ordinario utilizado como armadura en el hormigón alcalino, se forma espontáneamente una fina capa protectora de óxido (la capa pasivante). Esta capa pasivante sólo tiene unos nanómetros de espesor y está compuesta de óxidos de hierro más o menos hidratados con un grado variable de Fe^{2+} y Fe^{3+} [Rossi, A. et al; (2001)]. La acción protectora de la capa pasivante es inmune al daño mecánico de la superficie del

acero. Sin embargo, puede ser destruida mediante la carbonatación del hormigón o mediante la presencia de iones cloruro. El acero de la armadura estaría entonces despasivado.

1.2.2.1. Iniciación y propagación la corrosión

La vida de servicio de las estructuras de hormigón armado, en cuanto a la corrosión se refiere, puede dividirse en dos fases distintas (**Figura I.I.9**). La primera fase es la iniciación de la corrosión, en la que la armadura está pasivada pero algunos fenómenos pueden conducir a la pérdida de la pasividad, como la carbonatación o la penetración de cloruros en el recubrimiento de hormigón. La segunda fase es la propagación de la corrosión, y comienza cuando el acero se despasiva y finaliza cuando se alcanza un estado límite en el que las consecuencias de la corrosión pueden llevar al final de la vida de servicio de la estructura [Tutti, K.;(1982)].

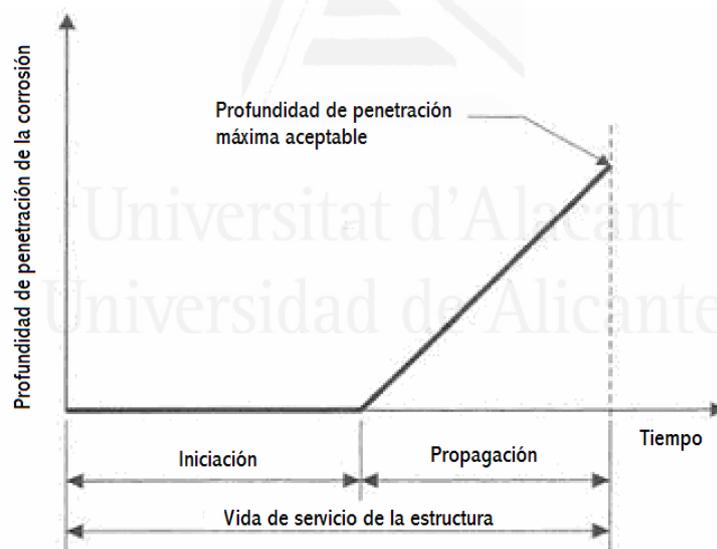


Figura I.9. Periodos de iniciación y propagación para la corrosión en una estructura de hormigón armado (modelo de Tuutti) [Tutti, K.; (1982)].

1.2.2.1.1. Fase de iniciación de la corrosión

Durante la fase de iniciación, las sustancias agresivas (CO_2 y cloruros) que pueden despasivar el acero penetran desde la superficie hacia el seno del hormigón:

- a) *Carbonatación*: comenzando en la superficie del hormigón y moviéndose gradualmente hacia zonas interiores, la alcalinidad del hormigón puede ser neutralizada por el dióxido de carbono de la atmósfera, de forma que el pH del líquido de los poros del hormigón disminuye a un valor alrededor de 9 donde la película pasivante ya no es estable.
- b) *Iones cloruro* del medio, que pueden penetrar en el hormigón y alcanzar la armadura; si su concentración sobre la superficie del acero alcanza un valor crítico, la capa protectora puede ser localmente destruida.

La duración de la fase de iniciación depende del espesor de recubrimiento y de la velocidad de penetración de los agentes agresivos así como de la concentración necesaria para despasivar el acero. La influencia del recubrimiento de hormigón es decisiva y los códigos de diseño definen espesores de recubrimiento de acuerdo a la clase de exposición esperada. La velocidad de ingreso de los agentes agresivos depende de la calidad del hormigón de recubrimiento (porosidad, permeabilidad) y de las condiciones microclimáticas (mojado, secado) sobre la superficie del hormigón.

1.2.2.1.2. Fase de propagación de la corrosión

La destrucción de la capa protectora es un requisito necesario para la iniciación de la corrosión. Una vez que se ha destruido la capa, la corrosión sólo se producirá si están presentes el agua y el oxígeno en la superficie de la armadura. La velocidad de corrosión determina el tiempo que tarda la estructura en alcanzar un estado inaceptable (**Figura I.I.9**) pero se debería tener en cuenta que esta velocidad puede variar considerablemente dependiendo de la temperatura y la humedad.

La carbonatación del hormigón conduce a la completa disolución de la capa protectora. Los cloruros, por su parte, causan la destrucción localizada, a menos que estén presentes en cantidades muy elevadas. Por tanto:

- a) La corrosión inducida por carbonatación puede tener lugar en toda la superficie del acero en contacto con el hormigón carbonatado (*corrosión generalizada*).
- b) La corrosión por cloruros es localizada (*corrosión por picaduras*), con ataques penetrantes de área limitada (*picaduras*) rodeadas de áreas no corroídas. Sólo cuando existen niveles muy altos de cloruros (o disminuye el pH) puede destruirse la capa pasivante en superficies importantes de la armadura y la corrosión será de naturaleza generalizada.

Si la despasivación debido a la carbonatación o los cloruros se produce sólo en una parte de la armadura, se puede desarrollar una *macropila* entre las barras corroídas y las que están todavía pasivas (y conectadas eléctricamente a las anteriores). Esto puede aumentar la velocidad del ataque sobre la armadura que ya estaba corroída.

En estructuras afectadas por campos eléctricos, las armaduras pueden sufrir en algunas zonas la formación de corrientes vagabundas. La capa pasivante puede destruirse en la zona de salida de la corriente vagabunda.

En el acero de alta resistencia usado en hormigón pretensado (pero no en el acero de armaduras para hormigón armado) bajo condiciones ambientales de carga mecánica, metalúrgicas y electroquímicas muy específicas, puede tener lugar la *fragilización por hidrógeno*, que puede ocasionar una rotura frágil del material [Schroeder, R.M. et al; (2003). Proverbio, E. et al; (2003)].

1.2.2.2. Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión del acero normalmente se expresa como la velocidad de penetración de la corrosión generalizada (espesor de la armadura de acero que se convierte en óxido por unidad de tiempo) y se mide en $\mu\text{m/año}$. Con frecuencia, especialmente en ensayos de laboratorio, se expresa en unidades electroquímicas, como mA/m^2 ó $\mu\text{A/cm}^2$. En el caso del acero, 1 mA/m^2 ó $10 \mu\text{A/cm}^2$ se corresponde con una pérdida de masa de aproximadamente $90 \text{ g/m}^2\cdot\text{año}$ y una velocidad de penetración de aproximadamente $11,7 \mu\text{m/año}$.

La velocidad de corrosión se puede considerar despreciable si está por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, baja entre $0,1$ y $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, moderada entre $0,2$ y $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, intermedia entre $0,5$ y $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, alta entre 1 y $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y muy alta por encima de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura).

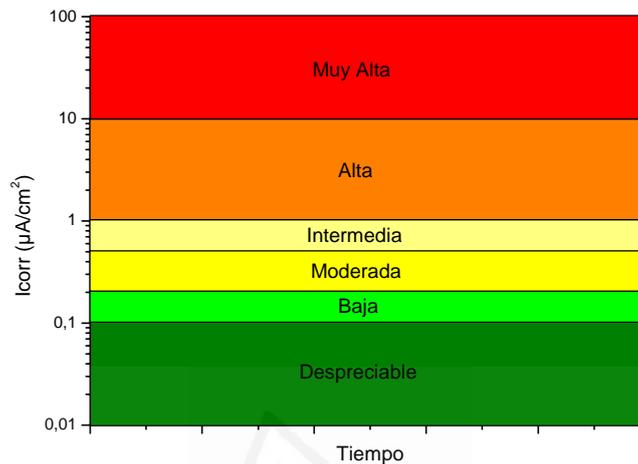


Figura I.10. Diagrama de clasificación de la velocidad de corrosión.

1.2.2.3. Consecuencias

Las consecuencias de la corrosión de las armaduras de acero no implican sólo a la capacidad de servicio de la estructura o sus condiciones externas, sino que también pueden afectar a su rendimiento estructural, y por tanto su seguridad y estabilidad.

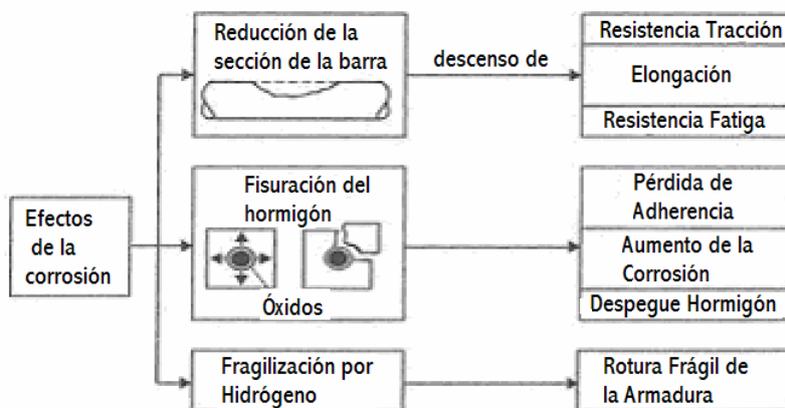


Figura I.11. Consecuencias estructurales de la corrosión de estructuras de hormigón armado [CEB; (1992)].

Las principales consecuencias del ataque por corrosión se muestran en la

figura I.11. La corrosión normalmente se observa por las manchas de óxido que aparecen en la superficie externa del hormigón, o por el daño al recubrimiento de hormigón producido por la expansión de los productos de corrosión. Estos productos, de hecho, ocupan un volumen muy superior al del acero original. El volumen de los productos de corrosión puede ser desde 2 hasta 6 veces mayor que el del hierro del que se derivan, dependiendo de su composición y del grado de hidratación. Por ejemplo, los volúmenes de los óxidos Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ son, respectivamente, 2, 3, 4 y 6 veces mayores que el del hierro. En general, el volumen de los productos de corrosión, mezcla de estos óxidos, se puede considerar 3-4 veces mayor que el del hierro.



Foto I.1. Ejemplos de las consecuencias de la corrosión del acero en el hormigón : a) laminación del recubrimiento de hormigón; b) pérdida de adherencia entre hormigón y armadura; c) fisuración de pilar ; d) reducción de la sección de la barra debido a corrosión por picadura; e) rotura frágil de acero pretensado debido a fragilización por hidrógeno

Consecuentemente, los productos de corrosión pueden producir presiones

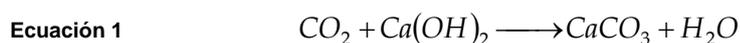
radiales que generan fisuras en el recubrimiento de hormigón (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..c), desprendimientos en áreas localizadas, o de laminaciones completas (**Foto I.1.a**). También puede ocurrir una reducción de la adherencia entre la armadura y el hormigón (**Foto I.1.b**). En caso de corrosiones localizadas, la sección de la armadura se puede reducir significativamente (**Foto I.1.d**) y por tanto la capacidad de carga y su resistencia de fatiga. Finalmente, bajo condiciones muy especiales que conducen a la fragilización por hidrógeno de aceros de alta resistencia, pueden tener lugar roturas frágiles de algunos tipos de aceros pretensados (**Foto I.1.e**).

1.2.3. CORROSION INDUCIDA POR CARBONATACION

1.2.3.1. La carbonatación del hormigón

En ambientes húmedos, el dióxido de carbono presente en el aire forma una disolución acuosa ácida que puede reaccionar con la pasta de cemento hidratado y tiende a neutralizar la alcalinidad del hormigón (este proceso se conoce como *carbonatación*). También otros ácidos presentes en la atmósfera, como el SO₂, pueden neutralizar la alcalinidad del hormigón, pero su efecto se limita normalmente a la superficie del hormigón.

Los constituyentes alcalinos del hormigón están presentes en las disoluciones de los poros (principalmente como hidróxidos de sodio y potasio) pero también en los productos de hidratación sólidos, como Ca(OH)₂ o CSH. El hidróxido de calcio es el hidrato en la pasta de cemento que reacciona más rápidamente con el CO₂. La reacción, que tiene lugar en disolución acuosa, se puede describir como:



Esta es la reacción de mayor interés en el proceso de carbonatación, especialmente para el hormigón preparado con cemento Portland. No obstante también es posible la carbonatación del CSH cuando se agota el Ca(OH)₂, hecho que puede tener lugar por la misma carbonatación en sí o por la reacción puzolánica en el hormigón fabricado con cemento mixto.

La carbonatación no causa ningún daño al hormigón por sí misma, aunque puede ocasionar que haya retracción en el hormigón. De hecho, en el caso del hormigón obtenido con cemento Portland, puede incluso reducir la porosidad y conducir a un incremento de la resistencia. Sin embargo, la carbonatación tiene importantes efectos en la corrosión del acero en el hormigón. La primera consecuencia es que el pH de la disolución de los poros cae de su valor normal de pH 13-14, a valores que se aproximan a la neutralidad. Una segunda consecuencia de la carbonatación es que los cloruros fijados en forma de cloroaluminato de calcio hidratado (ver sección 1.2.4.1) y el fijado a otras fases hidratadas pueden ser liberados, haciendo la disolución de los poros incluso más agresiva [Tutti, K.; (1982). Schroeder, R.M. et al; (2003). Proverbio, E. et al; (2003). Alonso, C. et al; (1994). Sergi, G.; (1986)].

1.2.3.1.1. Penetración de la carbonatación

La reacción de carbonatación comienza en la superficie externa y penetra dentro del hormigón produciendo un frente de bajo pH. La medida de la profundidad de carbonatación se suele llevar a cabo pulverizando una disolución alcohólica de fenolftaleína en una cara recién fracturada. Las áreas donde el pH es mayor que 9 toman un color rosado típico de la fenolftaleína en ambientes básicos, mientras que el color de las áreas carbonatadas permanece invariable.

La velocidad de carbonatación disminuye con el tiempo, ya que el CO₂ tiene que difundir a través de los poros de la capa exterior ya carbonatada. La penetración de la carbonatación en función del tiempo se puede describir como:

Ecuación 1
$$d = V_{CO_2} \cdot t^{1/n}$$

donde d es la profundidad de carbonatación (mm) y t es el tiempo (años). Con frecuencia el exponente n es aproximadamente igual a 2 y, por lo tanto, se puede considerar una tendencia parabólica: $d = V_{CO_2} \cdot t^{1/2}$. El coeficiente de carbonatación V_{CO_2} (mm/año^{1/2}) se puede tomar como una medida de la velocidad de penetración de la carbonatación para un hormigón y unas condiciones ambientales determinadas. En el hormigón denso y/o húmedo, sin embargo, la reducción de la velocidad de carbonatación con el tiempo es mayor que la descrita por la fórmula

parabólica, de forma que $n > 2$; en hormigones muy impermeables la velocidad de carbonatación tiende a ser despreciable tras un determinado tiempo.

1.2.3.1.2. Factores que influyen en la velocidad de carbonatación

La velocidad de carbonatación depende tanto de factores medioambientales (humedad, temperatura, concentración de dióxido de carbono) como de factores relacionados con el hormigón (principalmente su alcalinidad y permeabilidad).

- a) *Humedad.* La velocidad de carbonatación varía con la humedad del hormigón por dos razones. Primero, la difusión del dióxido de carbono en el hormigón está facilitada en los poros con aire, pero es muy lenta a través de los poros rellenos de agua (la difusión del CO_2 en el agua es cuatro órdenes de magnitud más lenta que en el aire). La velocidad de difusión del CO_2 disminuye consecuentemente con el aumento de la humedad del hormigón hasta que se minimiza cuando el hormigón está saturado en agua. Esto significa que cuando el hormigón está húmedo, el CO_2 penetra muy lentamente en él. Por otro lado, la reacción de carbonatación tiene lugar sólo en la presencia de agua de forma que se convierte en despreciable cuando el hormigón está seco. La velocidad de carbonatación, y por tanto el valor de V_{CO_2} , cambiará de un clima húmedo a un clima seco. Bajo condiciones de equilibrio con un ambiente de una humedad relativa constante, la velocidad de carbonatación puede correlacionarse con la humedad del medio como se muestra en la **figura I.12** [Wierig, H.J.;(1984). Parrot, L.J.:(1991/92)]. El intervalo de humedad relativa más crítico para fomentar la carbonatación es desde un 60% hasta 80%.

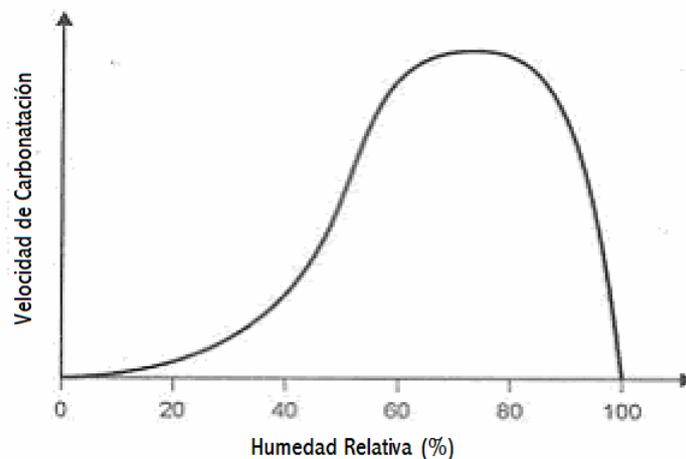


Figura I.12 Representación esquemática de la velocidad de carbonatación del hormigón en función de la humedad relativa del medio, bajo condiciones de equilibrio [Tutti, K.; (1982)].

- b) *Concentración de CO₂*. La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera puede variar entre un 0,03% en medios rurales hasta más de un 0,1% en medios urbanos. Se pueden alcanzar concentraciones comparativamente altas bajo condiciones de exposición específicas, como en el interior de túneles de vehículos a motor. Según aumenta el contenido de CO₂ en el aire, la velocidad de carbonatación aumenta. Los ensayos acelerados llevados a cabo en laboratorio para comparar la resistencia a la carbonatación en distintos tipos de hormigón muestran que, de forma indicativa, una semana de exposición a una atmósfera que contiene un 4% de CO₂ causará la misma penetración de la carbonatación que un año de exposición en una atmósfera normal [Ho, D.W.S.;(1987)]. Algunos investigadores sugieren que con una alta concentración de CO₂ la porosidad del hormigón carbonatado artificialmente es mayor que la obtenida por una exposición natural. Sin embargo, esto es controvertido, ya que otros estudios han mostrado que incluso con un 100% CO₂ con sobrepresión, se produce la misma microestructura que en carbonatación natural [Al-Kadhimi, T.K.H.:(1996)].

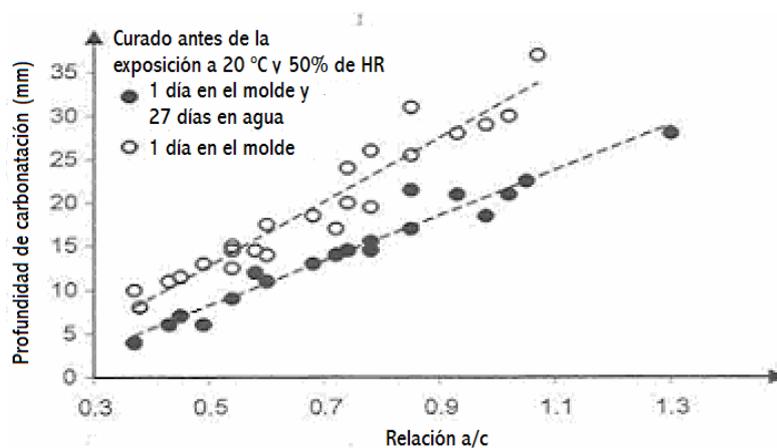


Figura I.13. Influencia de la relación a/c en la profundidad de carbonatación (hormigón de cemento Portland, 6 años, 20° C, 50% HR) [Page, C.L.;(1982)].

- c) *Temperatura*. A igualdad del resto de condiciones, especialmente la humedad, que es, en general, el parámetro más importante, un aumento de la temperatura elevará la velocidad de carbonatación.
- d) *Composición del hormigón*. La permeabilidad del hormigón tiene una gran importancia en la difusión del dióxido de carbono y por tanto en la velocidad de carbonatación. Un descenso en la relación a/c ralentiza la penetración de la carbonatación como se muestra en la **figura I.13**, ya que disminuye la porosidad capilar de la pasta de cemento hidratada. No obstante, las ventajas de una menor relación a/c sólo se pueden conseguir si el hormigón se cura correctamente, ya que un curado deficiente obstaculiza la hidratación de la pasta de cemento y conduce a una matriz de cemento más porosa. Un curado insuficiente afectará principalmente a la porosidad del hormigón de recubrimiento, es decir, la parte que está destinada a proteger la armadura. De hecho, la capa más externa del hormigón es la parte más susceptible de sufrir la evaporación del agua (empeorando el curado).

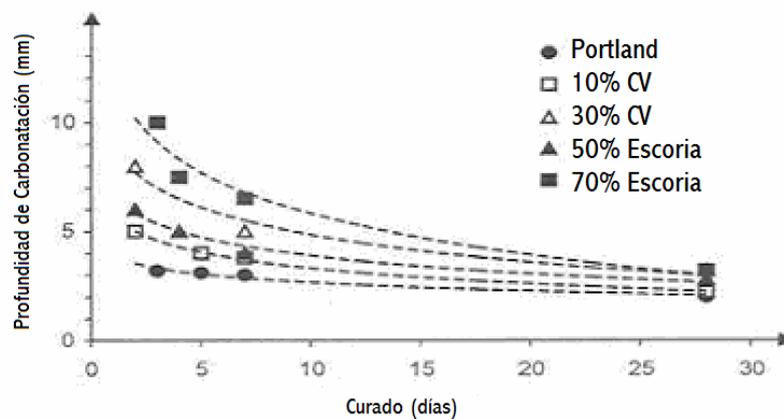


Figura I.14. Influencia del curado en la profundidad de carbonatación para distintas pastas de cemento (6 meses, 0,03% CO₂) de cemento Portland y cementos mixtos con ceniza volante (PFA) y escorias de alto horno (GGBS) [Page, C.L.;(1982)].

El tipo de cemento también influye en la velocidad de carbonatación. De hecho, la capacidad del hormigón para fijar CO₂ es proporcional a la alcalinidad de su pasta de cemento. Para cementos mixtos, la hidratación de los materiales puzolánicos o la escoria conduce a un menor contenido de Ca(OH)₂ en la pasta de cemento endurecida lo que puede aumentar la velocidad de carbonatación. No obstante, la relación a/c y el curado siguen siendo los factores más importantes. De hecho, la estructura más densa producida por la hidratación de los cementos mixtos puede ralentizar la difusión del CO₂. En la **figura I.14** se puede observar que la menor alcalinidad de los cementos con adiciones de ceniza volante o escoria de alto horno puede compensarse por la menor permeabilidad de sus pastas de cemento, si se curan apropiadamente.

1.2.3.2. Tiempo de iniciación

El tiempo para la iniciación de la corrosión inducida por carbonatación es el tiempo requerido para que el frente de carbonatación alcance una profundidad igual al espesor de recubrimiento. Depende de todos los factores mencionados anteriormente (que influyen en la velocidad de carbonatación) y del espesor de recubrimiento. Si se conoce la evolución de la carbonatación en el curso del tiempo y el espesor de recubrimiento, se puede estimar el tiempo de iniciación. Sin embargo, se debería considerar que el frente de carbonatación puede no ser uniforme a lo largo de la superficie del hormigón.

Con frecuencia se usa la fórmula parabólica para describir la penetración de la carbonatación:

Ecuación 2
$$d = V_{CO_2} \cdot \sqrt{t}$$

Ésta ofrece predicciones bastante exactas, aunque tiende a sobreestimar, al menos para tiempos largos, la penetración en caso de hormigones poco porosos de cemento Portland. Los valores de V_{CO_2} dependen de todos los factores discutidos anteriormente y por tanto cambia en función de las propiedades del hormigón y de las condiciones del medio. En la práctica, una predicción exacta de V_{CO_2} , y por tanto del tiempo de despasivación del acero, es compleja, sobre todo porque este parámetro puede cambiar con el tiempo o distintas partes de una misma estructura.

Para estructuras existentes, la profundidad de carbonatación de cualquier parte de la estructura se puede medir tras un periodo dado de tiempo, y por tanto el valor de V_{CO_2} y su variación espacial se puede calcular. Asumiendo que las condiciones de exposición media no cambiarán en el futuro, estos valores de V_{CO_2} pueden utilizarse para extrapolar la profundidad de carbonatación a un tiempo más largo. Los valores de V_{CO_2} encontrados para estructuras reales expuestas a la atmósfera pero protegidas de la lluvia, pueden oscilar entre 2 y 15 mm/año^{1/2}. De forma indicativa: $2 < V_{CO_2} < 6$ para hormigones de baja porosidad (esto es, bien compactado y curado, con baja relación a/c) cuyo contenido de cemento es superior a 350 kg/m³; $6 < V_{CO_2} < 9$ para hormigones de porosidad media; $V_{CO_2} > 9$ para hormigones altamente porosos con contenido de cemento por debajo de 250 kg/m³.

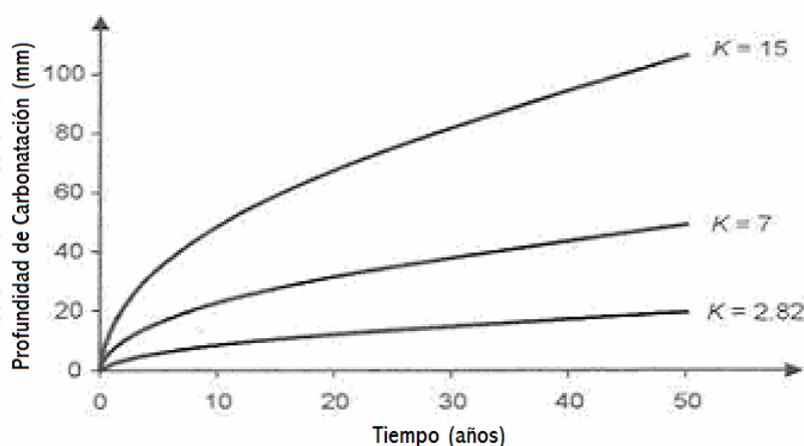


Figura I.15. Profundidad de carbonatación, calculada por la función simplificada $d = V_{CO_2} \cdot t^{1/2}$, en relación con el tiempo y con V_{CO_2} (humedad relativa constante, sin mojado del hormigón).

1.2.3.3. Velocidad de corrosión

Una vez que el frente de carbonatación ha alcanzado la armadura, el acero se despasiva y puede tener lugar la corrosión si están presentes oxígeno y agua. Siempre hay una cierta cantidad de oxígeno suficiente que alcanza la superficie del acero para permitir el proceso de corrosión. En este caso la velocidad de corrosión está gobernada por la resistividad del hormigón (es decir, la corrosión está bajo control óhmico).

El contenido de humedad es el principal factor en la determinación de la resistividad del hormigón carbonatado. En segundo lugar, la microestructura del hormigón y los factores que la determinan (tipo de cemento, relación a/c, curado, etc.) son también importantes para la velocidad de carbonatación y el tiempo de iniciación. La velocidad de corrosión se puede considerar despreciable, excepto para humedades altas, o cuando la duración y frecuencia de los periodos de condensación de agua en la superficie del hormigón puedan causar variaciones en el contenido de humedad al nivel de las armaduras.

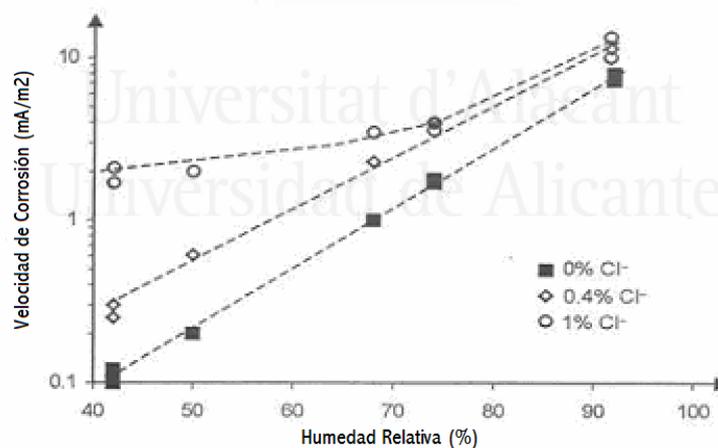


Figura I.16. Relación entre la humedad relativa y la velocidad de corrosión en mortero carbonatado con y sin presencia de cloruros [Glass, G.K. et al;(1991)].

La situación es mucho más seria que la descrita anteriormente si existen cloruros presentes en el hormigón, incluso en cantidades tan pequeñas que por ellos mismos no darían lugar a corrosión. La presencia de una pequeña cantidad de cloruros en el hormigón puede ser debida al uso de materias primas (agua, áridos) que contengan estos iones o a la penetración de cloruros desde el medio exterior (agua de mar, sales de deshielo).

La **figura I.16** muestra la velocidad de corrosión del acero en morteros carbonatados artificialmente en ausencia y en presencia de cloruros. Se puede observar claramente que la velocidad de corrosión será despreciable sólo en condiciones de humedad relativa externa inferior al 75%, 60% e incluso el 40% según el contenido de cloruros aumenta desde cero hasta 1% en peso de cemento.

1.2.4. CORROSIÓN INDUCIDA POR CLORUROS

La contaminación por cloruros del hormigón es causa frecuente de corrosión de las armaduras de acero. Los códigos de diseño modernos para estructuras de hormigón armado y pretensado imponen restricciones a la cantidad de cloruros que pueden ser introducidos a partir de las materias primas que contengan cantidades significativas de cloruros. De acuerdo con la norma europea EN 206, el máximo contenido en cloruros permitido es un 0,2-0,4% de iones cloruro por masa de material cementante para hormigón armado y un 0,1-0,2% para hormigón pretensado. Con estas restricciones se considera que se eliminaría la corrosión debida a cloruros en el hormigón fresco. En algunas estructuras edificadas en el pasado, los cloruros se han añadido a la amasada de hormigón, por medio del agua de amasado, los áridos (usando, por ejemplo, arena y grava drenada del mar sin lavarla con agua libre de cloruros) o aditivos (el cloruro de calcio, que ahora está prohibido, en el pasado fue el aditivo acelerador del fraguado más utilizado). Los contenidos de cloruro de los aditivos aceleradores en cantidades que oscilan entre el 0,5% hasta más allá del 2% en peso de cemento han provocado daños por corrosión muy importantes tras la carbonatación e incluso en condiciones alcalinas [Polder, R.B. et al;(1998). Schuten, G. et al;(2000)].

La otra fuente principal de cloruros en el hormigón es la penetración desde el medio externo. Esto tiene lugar, por ejemplo, en ambientes marinos o en carreteras que transcurren por regiones donde se usan sales de deshielo (que contienen cloruros) en invierno.

La corrosión de la armadura en el hormigón no carbonatado sólo se produce una vez que el contenido de cloruros en el hormigón en contacto con la superficie del acero haya alcanzado un valor crítico. Este umbral depende de varios parámetros; sin embargo, el potencial electroquímico de la armadura, el cual está relacionado con la cantidad de oxígeno que puede alcanzar la superficie del acero, ejerce la mayor influencia. Niveles relativamente bajos de cloruros son suficientes para iniciar la corrosión en estructuras expuestas a la atmósfera, donde el oxígeno puede alcanzar fácilmente la armadura. Se necesitan valores mucho más altos de cloruros en estructuras sumergidas en agua de mar o en zonas donde el hormigón está saturado en agua, dada la dificultad para el suministro de oxígeno y por tanto el potencial de la armadura es más bien bajo [Pedefferri, P.;(1996). Alonso, C. et al;(2000)]. Sin embargo, incluso en estructuras expuestas a la atmósfera como cubiertas de puentes, se observa mucha dispersión en los valores “umbral”. Se han establecido relaciones estadísticas en estudios de campo realizados sobre un gran número de estructuras, que expresan el porcentaje de estructuras que presentan corrosión en función del contenido de cloruro, como se muestra en la **figura I.17** [Vassie, P.R.:(1984)].

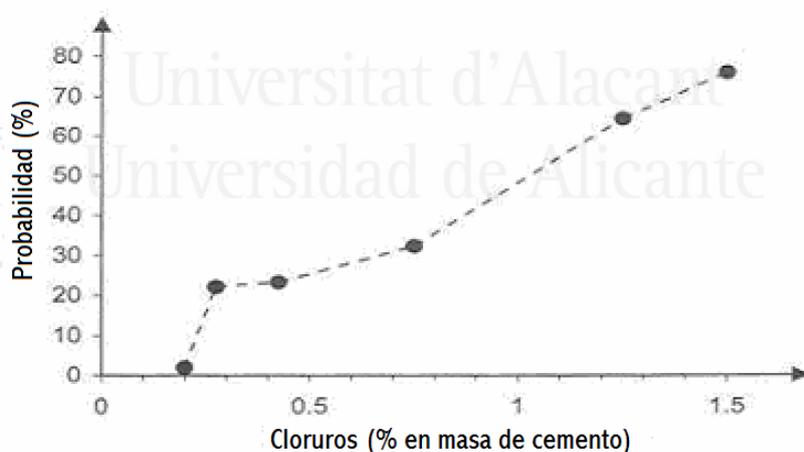


Figura I.17. Relación entre el contenido de cloruro encontrado en cubiertas de puentes y el porcentaje de armaduras que presentan corrosión [Vassie, P.R.:(1984)].

1.2.4.1. Corrosión por picaduras

Los cloruros conducen a una rotura local de la película de óxidos protectora de la armadura en el hormigón alcalino, de forma que existe ataque por corrosión localizada. Las zonas que no están protegidas por la película pasivante actúan como ánodos (zonas activas) con respecto a las zonas todavía pasivas de los alrededores donde tiene lugar la reacción catódica de reducción del oxígeno. La morfología del ataque es la típica de una *picadura* que se muestra en la **figura I.18**. Si la armadura es alcanzada por niveles muy elevados de cloruros, el ataque puede realizarse sobre grandes zonas, de forma que la morfología de picadura puede ser menos evidente.

Como se muestra en la figura I.18, una vez que se ha iniciado la corrosión, se produce un ambiente muy agresivo dentro de las picaduras. De hecho, la corriente que fluye de las zonas anódicas hacia las zonas catódicas circundantes consigue aumentar el contenido de cloruro (los cloruros, al ser iones cargados negativamente, migran hacia la región anódica) y reduce la alcalinidad (la acidez se produce por la hidrólisis de los productos de corrosión dentro de las picaduras). Por otro lado, la corriente refuerza la capa protectora de la superficie pasiva ya que tiende a eliminar los cloruros, mientras que la reacción catódica produce alcalinidad. Por consiguiente, se establece tanto el comportamiento anódico de las zonas activas como el comportamiento catódico de las zonas pasivas. La corrosión se acelera entonces (mecanismo autocatalítico de la picadura) y puede alcanzar velocidades de penetración muy elevadas (hasta 1 mm/año) que puede conducir rápidamente a una importante reducción en la sección de las armaduras.

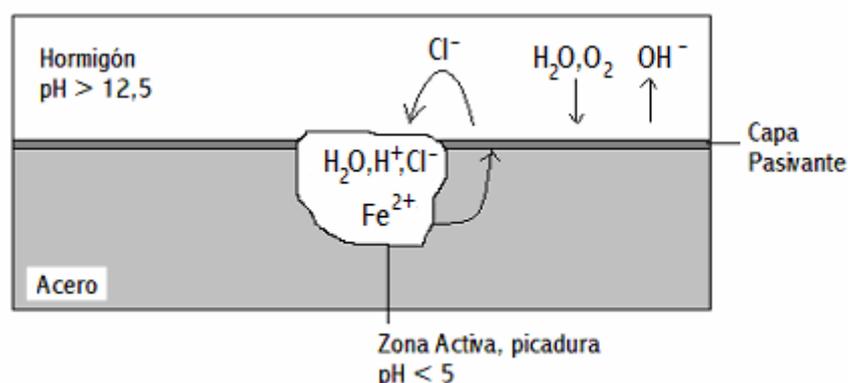


Figura I.18. Representación esquemática de corrosión del acero por picadura en el hormigón.

1.2.4.2. Iniciación de la Corrosión

La iniciación de la corrosión por picaduras tiene lugar cuando el contenido de cloruro sobre la superficie de la armadura alcanza un *valor umbral* (o *contenido crítico de cloruros*). Se requiere cierto tiempo desde la rotura de la película pasivante hasta la formación de la primera picadura, de acuerdo con el mecanismo de corrosión descrito anteriormente. El umbral de cloruros para una estructura específica se puede definir como el contenido de cloruros requeridos para alcanzar esta condición de corrosión.

Cuando los cloruros proceden del medio exterior, el tiempo de iniciación de la corrosión dependerá de la velocidad de penetración de los iones cloruro a través del recubrimiento de hormigón. El conocimiento tanto del umbral de cloruros como de la cinética de penetración de los cloruros en el hormigón es esencial para la determinación del tiempo de iniciación de la corrosión de estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes con cloruros. A este respecto debe de considerarse la influencia de varios parámetros relacionados tanto con el hormigón (como el tipo de cemento, la relación a/c, el contenido de humedad, etc.) como con el medio (como la concentración de cloruros, la temperatura, etc.).

1.2.4.2.1. Umbral de cloruros

El umbral de cloruros para la iniciación de una corrosión por picaduras para una estructura dada depende de numerosos factores [Frederiksen, J.M.;(1996). Cost 521 et al;(2003). Glass, G.K. et al;(1997)]. Los factores más importantes que se han identificado son el pH del hormigón, es decir, la concentración de iones hidroxilo en la disolución de los poros, el potencial del acero y la presencia de huecos en la interfase acero/hormigón.

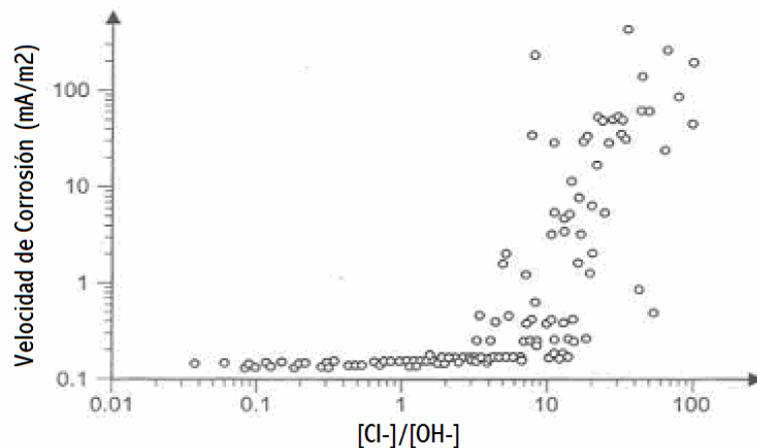


Figura I.19. Ejemplo de relación entre la relación molar del Cl^- y el OH^- en la disolución de los poros y la velocidad de corrosión del acero [Page, C.L. et al;(1991)].

La concentración de iones hidroxilo en la disolución de los poros depende principalmente del tipo de cemento y de las adiciones. Se sugirió que la corrosión por picaduras podría tener lugar sólo por encima de cierta relación crítica entre los cloruros y los iones hidroxilo [Hausmann, D.A.:(1967)]. Por ejemplo, la **figura I.19** muestra que el riesgo de una corrosión significativa aumenta según la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ en la disolución de los poros si se supera un cierto valor [Page, C.L. et al;(1991)]. Aunque algunos autores han confirmado la dependencia de la iniciación de la corrosión con la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, se ha encontrado una gran variabilidad para ese valor crítico [Glass, G.K. et al;(1997)].

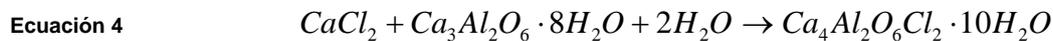
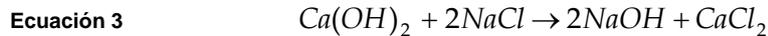
La gran variabilidad del umbral de $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ es, sobre todo, una consecuencia de la naturaleza estocástica de la iniciación de la corrosión por picaduras; parece que el umbral de cloruros sólo se puede definir en una base estadística.

El potencial electroquímico del acero, el cual está fuertemente relacionado con la disponibilidad de oxígeno sobre la superficie del acero y por tanto con el contenido de humedad del hormigón, es otro factor que tiene una marcada influencia en el umbral de cloruros. De hecho, según el potencial del acero disminuye, el umbral de cloruros puede aumentar más de un orden de magnitud.

El umbral de cloruros ha resultado ser dependiente de la presencia de huecos macroscópicos en el hormigón cercano a la superficie del acero [Glass, G.K. et al.:(2000)]. Los huecos que se pueden encontrar normalmente en estructuras reales debido a una pobre compactación pueden debilitar la capa de productos de hidratación del cemento depositados en la interfase acero/hormigón, y por tanto pueden favorecer la acidificación localizada que se requiere para la propagación sostenida de las picaduras. La presencia de huecos de aire, así como grietas o microfisuras, también pueden ofrecer una explicación para los inferiores valores de umbral de cloruros que se encuentran normalmente en estructuras reales comparados con los encontrados en probetas de laboratorio con materiales similares (normalmente bien compactadas) [Page, C.L.:(2002)]. Otros factores, como la temperatura, la composición del cemento, la composición de la rugosidad superficial del acero de la armadura, o la polarización con corrientes anódicas o catódicas pueden afectar el umbral de cloruros.

1.2.4.2.2. Fijación de cloruros.

El contenido de cloruros en el hormigón, y por tanto el umbral, se puede expresar de varias maneras, ya sea refiriéndose a la concentración de cloruros en la disolución de los poros (es decir, los *cloruros libres*) o bien refiriéndose al *contenido total de cloruros* en el hormigón, es decir, incluyendo los cloruros enlazados a los constituyentes de la pasta de cemento. Generalmente se piensa que sólo los iones cloruro disueltos en la disolución de los poros pueden provocar la corrosión por picaduras, mientras que no participan los que están químicamente enlazados a los constituyentes de la pasta de cemento, como los cloruros absorbidos en el gel CSH o ligados al aluminato tricálcico (como sal de Friedel, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a través del mecanismo mostrado en la Ecuación 3 y la Ecuación 4. Sin embargo, un estudio reciente de los aspectos químicos de la fijación sugiere que también los cloruros ligados pueden jugar un papel en la iniciación de la corrosión. Glass y Buenfeld [Glass, G.K.:(1997)] afirman que una gran parte de los cloruros fijados se liberan en cuanto el pH cae por valores por debajo de 12, lo que puede ocurrir localmente en huecos de la interfase acero/hormigón. Los cloruros fijados se disuelven y pueden posteriormente estar implicados en la iniciación de la corrosión.



Se tienden a establecer unas condiciones de equilibrio entre los cloruros libres y los cloruros ligados, dependiendo de la composición del cemento y de su capacidad de fijación (**figura I.20**). Por lo tanto, es posible que la concentración de iones cloruro libres en la disolución de los poros de distintos hormigones varíe, incluso si el contenido total de cloruros es el mismo. La fijación en un cemento Portland ordinario depende del contenido de fase de aluminato tricálcico. Por ejemplo, el riesgo de corrosión de cementos Portland resistentes a sulfatos, los cuales están caracterizados por un bajo contenido en aluminato tricálcico, es mayor que en el cemento Portland normal, considerando un contenido total de cloruros igual. De forma similar, los cementos mixtos de escoria y ceniza volante tienen menores concentraciones de cloruros libres que el cemento Portland original, aunque su pH es ligeramente inferior. La absorción de los iones cloruro en el CSH puede ser más importante incluso que la fijación química, y esto podría explicar la mayor capacidad de fijación observada en cementos mixtos, los cuales tienden a formar una microestructura más fina de los productos de hidratación [Frederiksen, J.M.;(1996)].

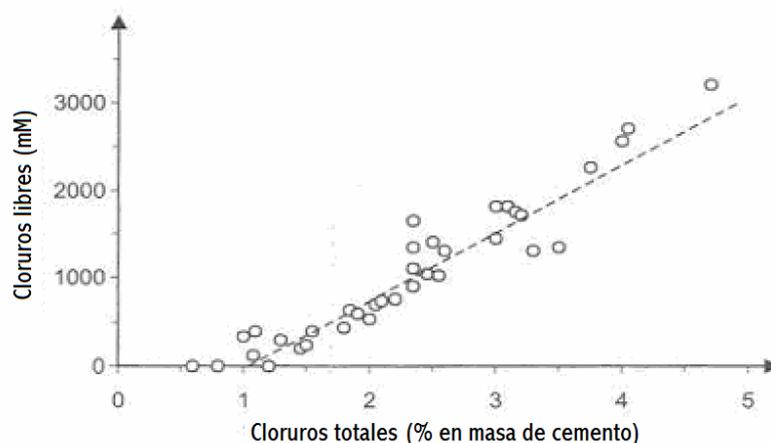


Figura I.20. Relación entre el contenido de cloruros libres y totales encontrado en un hormigón de cemento Portland ordinario sometido a penetración de cloruros [Page, C.L. et al (1991)].

En la práctica, debido a que el contenido total de cloruros se puede medir mucho más fácilmente que la concentración de cloruros libres, el umbral de cloruros se expresa como contenido total crítico. El valor crítico se suele dar como un porcentaje de cloruros con respecto a la masa de cemento, ya que la cantidad de cloruros que se pueden tolerar aumenta según aumenta el contenido de cemento en el hormigón.

Estructuras expuestas a la atmósfera. En estructuras expuestas a la atmósfera, el oxígeno puede alcanzar fácilmente la superficie del acero a través de los poros rellenos de aire y el potencial electroquímico de la armadura se encuentra alrededor de 0 V SCE. En la práctica, el riesgo de corrosión en hormigón no carbonatado fabricado con cemento Portland normal (para el cual el $\text{pH} > 13$) se considera bajo para contenidos de cloruros por debajo del 0,4% en peso de cemento y alto para niveles por encima del 1%. El valor umbral tiende a ser mayor en hormigones de baja permeabilidad. La influencia sobre el umbral de corrosión de los cementos mixtos con adiciones de puzolanas o escoria de alto horno es un tema controvertido. Existen evidencias de laboratorio de que el cemento de escoria de alto horno tiene un umbral superior para la iniciación de la corrosión [Bakker, R.F.M. et al; (1994)]. Por otro lado, los datos de exposición marina sugieren que los umbrales con cementos de escoria o ceniza volante son similares o incluso inferiores que con cemento Portland [Thomas, M.D.A.; (1996)]. Sin embargo, en el caso de grandes adiciones de humo de sílice, el umbral es significativamente menor debido al pH pequeño de la disolución de los poros.

Para cementos resistentes a sulfatos con bajo contenido en C_3A , el nivel crítico de cloruros para iniciar la corrosión puede estar entre los valores inferiores de los mencionados anteriormente, o en valores incluso por debajo de éstos (como 0,2% en peso de cemento).

Estructuras sumergidas. Cuando las estructuras de hormigón armado se sumergen en el agua, o de cualquier forma el contenido de humedad del hormigón está cerca del nivel de saturación, el transporte de oxígeno hasta el acero es bajo y las armaduras alcanzan potenciales muy negativos, por ejemplo entre -400 y -600 mV SCE. En este caso, el umbral de cloruros es mucho mayor, algunas veces

incluso alcanzando valores un orden de magnitud mayor que el de estructuras expuestas a la atmósfera. Sin embargo, para estructuras huecas (llenas de aire) sumergidas en agua de mar (como los pilares de plataformas o túneles), las macropilas entre las armaduras externas e internas pueden causar una corrosión significativa.

1.2.4.2.3. Penetración de cloruros

La penetración de cloruros desde el medio produce un perfil en el hormigón caracterizado por un alto contenido de cloruros cerca de la superficie externa que disminuye hacia el interior. La experiencia tanto en estructuras marinas como en carreteras expuestas a sales de deshielo ha demostrado que, en general, estos perfiles pueden ser aproximados mediante la ecuación 6, obtenida de la segunda ley de Fick [Frederiksen, J.M.:(1996)]. Sólo en un hormigón completa y permanentemente saturado con agua pueden penetrar los cloruros por difusión pura. En la mayoría de situaciones, otros mecanismos de transporte contribuyen a la penetración de los cloruros. Por ejemplo, cuando un hormigón seco se pone en contacto con agua salina, inicialmente tiene lugar la succión capilar de la disolución de cloruros. En muchos casos tiene lugar el secado y el mojado, al menos en las zonas externas del hormigón, de forma que la evaporación del agua conduce a un enriquecimiento de iones cloruro. Por otro lado, la fijación debido a la adsorción o a la reacción química con constituyentes de la pasta de cemento altera la concentración de iones cloruro en la disolución de los poros.

No obstante, la experiencia muestra que, incluso en estos casos, los perfiles de cloruros se pueden modelar matemáticamente con una buena aproximación usando una ecuación formalmente idéntica a la ecuación 6. En esta ecuación, se considera el contenido total de cloruros, por lo que están incluidos los cloruros fijados:

Ecuación 5

$$C_x = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{app} \cdot t}} \right)$$

donde: C_x = contenido total de cloruros (% en peso de cemento u hormigón) a un tiempo t (s) y una profundidad x de la superficie del hormigón (m); D_{app} = coeficiente de difusión aparente para los cloruros (m^2/s); C_s = contenido de cloruros en superficie (% en peso de cemento u hormigón). El coeficiente de difusión aparente y el contenido de cloruros en la superficie se calculan ajustando los datos experimentales a la Ecuación 5 y se usan normalmente para describir el perfil de cloruros medido en estructuras reales [Bamforth, P.B. et al;(1994). Polder, R.B. et al;(1995). Nilsson, L.O. et al;(2000). Lindavall, A. et al;(2000). Tang, L. et al;(2000). Andrade, M.C.;(2000). Izquierdo, D. et al;(2000)].

El coeficiente de difusión aparente, obtenido de estructuras reales o de ensayos de laboratorio, también se usa a menudo como el parámetro que describe la resistencia del hormigón a la penetración de cloruros, por ejemplo a la hora de comparar el rendimiento de distintos materiales. Cuanto menor es el D_{app} , mayor es la resistencia a la penetración de cloruros. Se debería, sin embargo, destacar que, mientras que el coeficiente de difusión obtenido de los ensayos de difusión pura (estado estacionario) se puede considerar una propiedad del hormigón, el coeficiente de difusión aparente obtenido de estructuras reales también depende de otros factores (como las condiciones de exposición o el tiempo de exposición). Por lo tanto, los resultados obtenidos bajo condiciones concretas, especialmente durante los ensayos de laboratorio a corto plazo, puede que no sean aplicables a otras condiciones de exposición.

Además, la Ecuación 5 también se usa para la predicción del rendimiento a largo plazo de estructuras expuestas a ambientes con cloruros, por ejemplo en la fase de diseño o en la evaluación de la vida útil restante de estructuras existentes. En principio, si se conoce el D_{app} y el C_s y se puede suponer que sean constantes en el tiempo, es posible evaluar la evolución en el tiempo del perfil de cloruros en el hormigón y entonces estimar el tiempo t al cual se alcanzará un umbral de cloruros concreto y se iniciará la corrosión.

Aunque esta aproximación a la estimación del tiempo de iniciación de la corrosión es sencilla, se debería observar que su exactitud depende fuertemente de

la exactitud de los parámetros utilizados, esto es no sólo D_{app} y C_s sino también del umbral de cloruros. En general, D_{app} y C_s , no se pueden asumir como constantes en el caso de estructuras reales donde tiene lugar tanto la fijación como otros procesos distintos a la difusión. En particular, el coeficiente de difusión aparente cambia con el tiempo y en función de las condiciones de exposición, entre otros, debido a las lentas reacciones de hidratación de los constituyentes del cemento, en concreto la escoria de alto horno y la ceniza volante.

1.2.4.2.4. Coeficiente de difusión aparente

Los valores de D_{app} normalmente varían entre 10^{-13} m²/s y 10^{-10} m²/s en relación con las propiedades del hormigón y las condiciones de exposición. D_{app} depende concretamente de la estructura de poros del hormigón y de todos los factores que la determinan, tales como: la relación a/c, la compactación, el curado, y la presencia de microfisuras. El tipo de cemento también tiene un efecto considerable: al pasar de un hormigón fabricado con cemento Portland a un hormigón fabricado con cantidades crecientes de puzolana o escoria de alto horno, D_{app} puede reducirse de forma considerable (Tabla I.2). Resulta especialmente interesante la adición de elevados porcentajes de escoria de alto horno al cemento Portland, que como se muestra en la **figura I.21**, puede reducir el coeficiente de difusión en más de un orden de magnitud.

TIPO DE CEMENTO	D (10^{-12} M ² /S)
Portland	4,47
Portland + 30% PFA	1,47
Portland + 65% GGBS	0,41

Tabla I.2. Ejemplos de coeficientes de difusión estacionarios, D , en pastas de cemento con $a/c = 0,5$, curadas 60 días, fabricadas con cemento Portland y cemento con adiciones de ceniza volante (PFA) o escoria de alto horno (GGBS) [Page, C.L. et al;(1986)].

De la Ecuación 5 se desprende claramente que la profundidad de penetración x para un determinado contenido C_x depende del producto $D_{app} \cdot t$. Consecuentemente, siendo otros factores constantes, la reducción del coeficiente de difusión aparente por un factor de 10, aumenta el tiempo de iniciación por un factor de 10.

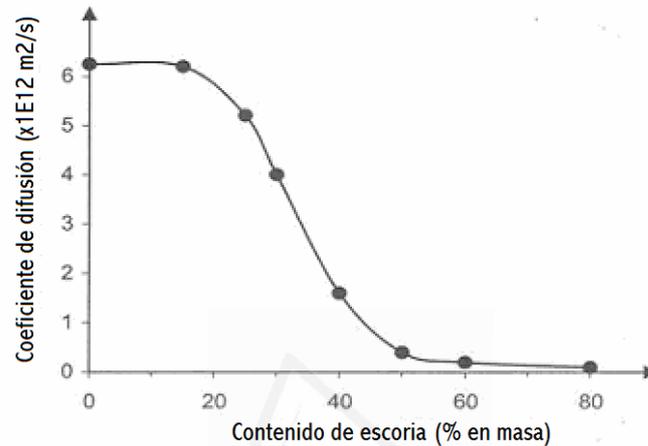


Figura I.21. Influencia de la sustitución de cemento Portland por escoria de alto horno en el coeficiente de difusión de pastas de cemento con $a/c = 0,6$ a 21°C .

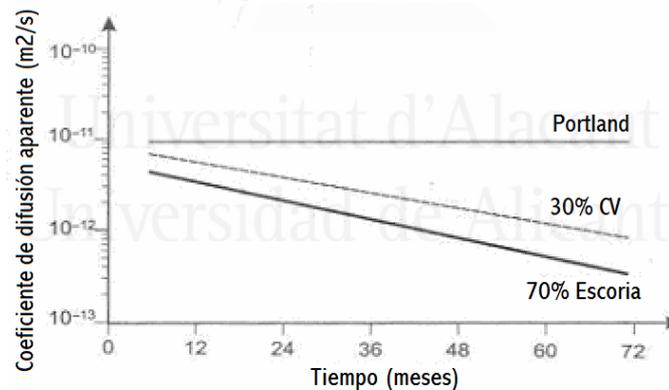


Figura I.22. Esquema del coeficiente de difusión aparente para cloruros (D_{app}) en función del tiempo y el tipo de cemento para cemento Portland, 30% de ceniza volante y 70% de escoria de alto horno durante una exposición en la zona de salpicaduras marinas [Polder, R.B. et al;(1995)].

Cuando se usa el coeficiente de difusión aparente para fines predictivos, se debería considerar que éste tiende a reducirse con el tiempo [Frederiksen, J.M.:(1996). Bamforth, P.B. et al;(1994)], especialmente para cementos mixtos. Por ejemplo, la **figura I.22** esquematiza la variación en el tiempo del coeficiente de difusión aparente obtenido de ensayos de campo a largo plazo en hormigones con varias composiciones expuestos a ambientes marinos [Bamforth, P.B. et al;(1994)].

1.2.4.3. Velocidad de corrosión

En estructuras expuestas a la atmósfera, la velocidad de corrosión puede variar desde varias decenas de $\mu\text{m/año}$ hasta valores localizados de 1 mm/año según la humedad relativa aumenta desde el 70% hasta el 95% y el contenido de cloruros aumenta desde un 1% en peso de cemento hasta valores más altos.

La influencia de la temperatura y la humedad afecta la velocidad de corrosión a través de su influencia en las reacciones electroquímicas en la interfase acero/hormigón y a través de su influencia en el transporte de iones entre los ánodos y los cátodos. Aunque los mecanismos no se conocen perfectamente, parece que la resistividad del hormigón (o conductividad) está fuertemente relacionada con la velocidad de corrosión a temperaturas bajas o moderadas [Glass, G.K. et al;(1991). Fiore, S. et al;(1996). Bertolini, L. et al;(1987)]. La variación en la resistividad debido a la variación de la humedad relativa (a temperatura constante) provoca una variación inversamente proporcional de la velocidad de corrosión en morteros y hormigones carbonatados con pequeñas cantidades de cloruros o sin cloruros. La variación de la temperatura (a humedad constante) provoca una variación similar en la velocidad de corrosión.

Para un conjunto determinado de condiciones en términos de humedad y temperatura, y una vez que se ha iniciado la corrosión, la mayor resistividad de los cementos mixtos resulta en una menor velocidad de corrosión que la observada para el cemento Portland. Barras a 20 mm de profundidad en hormigones de ceniza volante y escoria de alto horno ofrecen bajas velocidades de corrosión aunque el contenido de cloruro sugiere que ha tenido lugar la iniciación de la corrosión; ambos tienen una alta resistividad ($> 500 \Omega\cdot\text{m}$). Las mismas barras a 20 mm de profundidad en bloques de cemento Portland muestran velocidades de corrosión mucho mayores, lo que se asocia con una baja resistividad ($< 100 \Omega\cdot\text{m}$) [Polder, R.B. et al;(1994)].

Excepciones. Sólo para estructuras completa y permanentemente sumergidas en agua, incluso en condiciones que satisfagan la iniciación de corrosión (aunque esto no siempre ocurre gracias al bajo potencial del acero), el escaso suministro de oxígeno que llega a la armadura mantiene la velocidad de corrosión tan baja que el ataque corrosivo es despreciable incluso tras largos periodos [Polder, R.B. et al;(1995)]. Esto implica, sin embargo, que en estructuras huecas con aire dentro, puede tener lugar la corrosión de las barras de la parte exterior debido a una macropila de corrosión. Finalmente, los defectos importantes como coqueras o las fisuras grandes en el recubrimiento de una estructura sumergida pueden permitir que una cantidad suficiente de oxígeno disuelto en el agua de mar alcance la armadura y que consecuentemente mantengan una corrosión significativa.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.3. PROTECCIÓN A LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN EL HORMIGÓN ARMADO

La durabilidad de una estructura de hormigón es su capacidad para soportar las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural. Una estructura durable debe conseguirse con una estrategia capaz de considerar todos los posibles factores de degradación, entre ellos la corrosión de las armaduras, y actuar consecuentemente sobre cada una de las fases de proyecto, ejecución y uso de la estructura.

La consideración de la durabilidad en la fase de proyecto debe incluir las medidas necesarias para que la estructura alcance la vida útil adecuada en función de las condiciones de agresividad ambiental a la que pueda estar sometida, que se identificará por el tipo de ambiente. La consideración de la durabilidad en la fase de ejecución incide directamente en el proceso de curado, que tiene una influencia decisiva para conseguir una estructura estable.

1.3.1. RECUBRIMIENTOS

El recubrimiento de hormigón es la distancia entre la superficie exterior de la armadura (incluyendo cercos y estribos) y la superficie del hormigón en contacto con el exterior. Para garantizar unos valores mínimos, la normativa prescribe un valor nominal del recubrimiento r_{nom} , definido como:

$$r_{nom} = r_{mín} + \Delta r$$

donde:

r_{nom} Recubrimiento nominal

$r_{mín}$ Recubrimiento mínimo

Δr Margen de recubrimiento, en función del nivel de control de ejecución, y cuyo valor será:

0 mm en elementos prefabricados con control intenso de ejecución

5 mm en el caso de elementos ejecutados *in situ* con nivel intenso de control de ejecución, y

10 mm en el resto de los casos

De acuerdo con la Norma EHE, los recubrimientos de armaduras pasivas o activas pretensas deberán cumplir algunas condiciones:

- Para armaduras principales, será igual o superior al diámetro de la barra y a 0,8 veces el tamaño máximo del árido
- Para cualquier clase de armadura, el recubrimiento mínimo está limitado por unas tablas en función de la clase de exposición, tipo de cemento y vida útil de la estructura.
- Cuando se trate de elementos prefabricados se puede contar con el espesor de los recubrimientos del forjado, pero en ningún caso debe ser inferior a 15 mm.
- El recubrimiento de las barras dobladas no debe ser inferior a dos diámetros.
- En piezas de hormigonado contra el terreno el recubrimiento mínimo será de 70 mm.

Los recubrimientos deberán garantizarse mediante la disposición de los correspondientes elementos separadores colocados en obra. Deberán estar constituidos por materiales resistentes a la alcalinidad del hormigón, y no inducir corrosión de las armaduras. Deben ser al menos tan impermeables al agua como el hormigón, y ser resistentes a los ataques químicos a que se puede ver sometido éste.

1.3.2. LA DURABILIDAD DEL HORMIGÓN.

La durabilidad del hormigón es la capacidad de comportarse satisfactoriamente frente a las acciones físicas o químicas agresivas y proteger adecuadamente las armaduras y demás elementos metálicos embebidos en el hormigón durante la vida de servicio de la estructura. La selección de las materias primas y la dosificación del hormigón deberá hacerse siempre a la vista de las características particulares de la obra o parte de la misma de que se trate, así como de la naturaleza de las acciones o ataques que sean de prever en cada caso. La norma considera una serie de requisitos y limitaciones:

- *Limitaciones a los contenidos de agua y de cemento*, en función de las clases de exposición a las que vaya a estar sometido el hormigón.
- *Impermeabilidad del hormigón*. Un hormigón se considera suficientemente impermeable al agua si los resultados del ensayo de penetración de agua cumplen unos mínimos de acuerdo con la clase de exposición ambiental.
- *Resistencia del hormigón frente a la helada*. Cuando un hormigón esté sometido a una clase de exposición F, se deberá introducir un contenido mínimo de aire ocluido del 4,5%.
- *Resistencia del hormigón frente al ataque por sulfatos*. En el caso particular de existencia de sulfatos, el cemento deberá poseer la característica adicional de resistencia a los sulfatos.
- *Resistencia del hormigón frente al ataque del agua de mar*, el cemento a emplear deberá tener la característica adicional de resistencia al agua de mar.
- *Resistencia del hormigón frente a la erosión*. En este caso se controla la relación agua/cemento, la resistencia mínima de 30 N/mm², árido de cuarzo,...
- *Resistencia frente a la reactividad álcali-árido*, que se puede producir cuando concurre simultáneamente la existencia de un ambiente húmedo, la presencia de un alto contenido de alcalinos y la utilización de áridos con componentes reactivos.

1.3.3. LA CORROSION DE LAS ARMADURAS.

La Instrucción sobre Elementos de Hormigón Estructural (EHE), en general prescribe que las armaduras deben permanecer exentas de corrosión durante todo el periodo de vida útil de la estructura. La agresividad del ambiente viene definida por las clases generales de exposición que se definen en el articulado, con la finalidad de prevenir la corrosión de las armaduras, y por tanto, se deberán tener en cuenta todas las consideraciones relativas a los espesores de recubrimiento.

Tabla I.3. Clases generales de exposición relativas a la corrosión de armaduras. (EHE, 1998)

CLASE GENERAL DE EXPOSICIÓN				DESCRIPCIÓN	EJEMPLOS
Clase	Subclase	Designación	Tipo de proceso		
No agresiva		I	Ninguno	- interiores de edificios, no sometidos a condensaciones - elementos de hormigón en masa	- interiores de edificios , protegidos de la intemperie
Normal	Humedad alta	IIa	Corrosión de origen diferente de los cloruros	- interiores sometidos a humedades relativas medias altas (>65%) o a condensaciones - exteriores en ausencia de cloruros y expuestos a lluvia en zonas con precipitación media anual superior a 600 mm - elementos enterrados o sumergidos	- sótanos no ventilados - cimentaciones - tableros y pilas de puentes en zonas con precipitación media anual superior a 600 mm - elementos de hormigón en cubiertas de edificios
	Humedad media	IIb	Corrosión de origen diferente de los cloruros	- exteriores en ausencia de cloruros, sometidos a la acción del agua de lluvia, en zonas con precipitación media anual inferior a 600 mm	- construcciones exteriores protegidas de la lluvia - tableros y pilas de puentes en zonas con precipitación media anual inferior a 600 mm
Marina	Aérea	IIIa	Corrosión por cloruros	- elementos de estructuras marinas, por encima del nivel de pleamar - elementos exteriores de estructuras situadas en las proximidades de la línea costera (a menos de 5 Km.)	- edificaciones en las proximidades de la costa - puentes en las proximidades de la costa - zonas aéreas de diques, pantalanés y otras obras de defensa litoral - instalaciones portuarias
	Sumergida	IIIb	Corrosión por cloruros	- elementos de estructuras marinas sumergidas permanentemente, por debajo del nivel mínimo de bajamar	- zonas sumergidas de diques, pantalanés y otras obras de defensa litoral - cimentaciones y zonas sumergidas de pilas de puentes en el mar
	En zona de mareas	IIIc	Corrosión por cloruros	- elementos de estructuras marinas situadas en la zona de carrera de mareas	- zonas situadas en el recorrido de marea de diques, pantalanés y otras obras de defensa litoral - zonas de pilas de puentes en el mar, situadas en el recorrido de marea
Con cloruros de origen diferente del medio marino		IV	Corrosión por cloruros	- Instalaciones no impermeabilizadas en contacto con agua que presente un contenido elevado de cloruros, no relacionados con el ambiente marino - Superficies expuestas a sales de deshielo no impermeabilizadas	- piscinas - pilas de pasos superiores o pasarelas en zonas de nieve - estaciones de tratamiento de agua

1.3.4. METODOS DE PROTECCION

Cuando se prevén situaciones capaces de romper la pasividad natural del acero embebido en el hormigón, se plantea la necesidad de recurrir a una protección suplementaria de las armaduras, subsanando los posibles fallos existentes en la estructura de hormigón.

Para asegurar la durabilidad del hormigón, es necesario un diseño adecuado, junto con una buena calidad y espesor del recubrimiento, y la consideración de las especificaciones de la norma EHE que se reflejan en este documento.

Entre los métodos de protección más empleados destacan:

- **Los que actúan sobre el acero:**
 - * Recubrimientos metálicos
 - * Recubrimientos plásticos, resinas y pinturas sobre la armadura
 - * Protección catódica
 - * Utilización de aceros inoxidables
- **Los que actúan sobre el hormigón:**
 - * Resinas, ceras, pinturas y membranas de protección sobre el hormigón.
 - * Aditivos inhibidores de la corrosión

1.3.4.1.- Recubrimientos metálicos: Galvanizado

La protección de las armaduras con recubrimientos de zinc se emplea desde hace unas décadas en USA, pero algunos países europeos no permiten su uso en hormigón armado y pretensado.

La galvanización en caliente consiste en sumergir el acero en un baño de zinc fundido a 450°C. El acero base reacciona con el zinc y se recubre de una serie de capas sucesivas, con contenidos crecientes en Zn, de aleaciones Fe-Zn, siendo la capa exterior zinc puro. Este tipo de protección se fundamenta en dos principios:

1º.- El zinc forma productos de corrosión insolubles, compactos y adherentes que constituyen una barrera aislante natural, por lo que posee una resistencia a la corrosión muy superior a la del acero.

2º.- Al ser el zinc un metal anódico respecto al acero, proporcionará a este una "protección catódica".

En la actualidad se conocen la mayoría de las circunstancias que delimitan la estabilidad del galvanizado en contacto con el hormigón. Así, el pH de la fase acuosa encerrada en los poros del hormigón y el grosor de la capa de galvanizado, son los dos parámetros que es necesario fijar para obtener una adecuada durabilidad.

- Tal como indica la **figura I.23**, el galvanizado resulta más estable en cementos de bajo contenido en álcalis y en presencia de cloruros es necesario asegurar un grosor mínimo de unos 18 μm de capa de zinc puro.
- De cualquier forma, en hormigones con elevados contenidos en cloruros, el galvanizado puede también atacarse.
- Sin embargo, presenta la ventaja de actuar un cierto tiempo de ánodo de sacrificio dilatando la corrosión en el acero base.
- Por el contrario, la galvanización ha resultado un medio muy adecuado de protección cuando la corrosión es debida a la carbonatación del hormigón debido al buen comportamiento del galvanizado hasta pH del orden de 6 (figura I.23.).

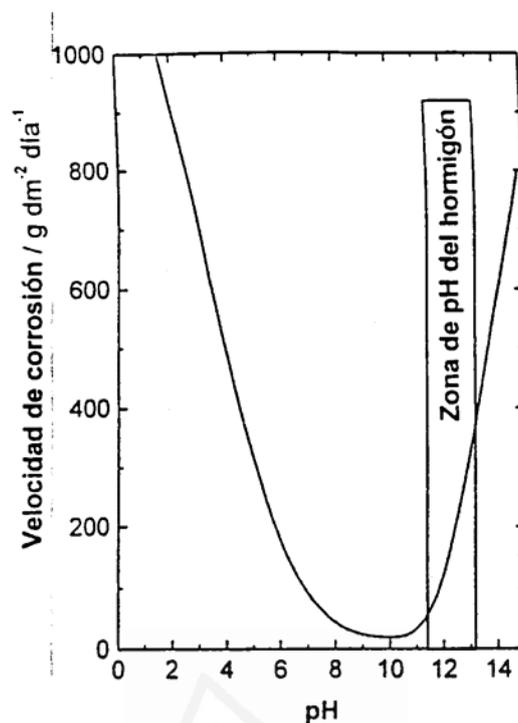


Figura I.23. Variación de la velocidad de corrosión del zinc en función del pH

- Entre sus ventajas: cabe destacar que no es un método de protección que implique un acusado incremento del coste total de la estructura.
- Además, se comporta bien en la atmósfera y pequeños deterioros en la capa de zinc no afectan a la protección del acero base.
- Entre sus limitaciones, cabe citar la posible disminución de adherencia en la interfase armadura-hormigón.

1.3.4.2. Recubrimientos plásticos, resinas y pinturas sobre la armadura.

La utilización de resinas ha sido el método más utilizado y que más ha proliferado recientemente en los Estados Unidos. El método más común para recubrir las armaduras con una fina capa de resina epoxi, se basa en la deposición electrostática de resina en polvo sobre las barras precalentadas a una determinada temperatura. En principio, este método parece una solución durable, debido a la impermeabilidad de las resinas epoxi a los cloruros. Sin embargo, no han sido solucionados aún diversos aspectos como son la durabilidad de la propia resina en contacto con la

alcalinidad del hormigón, y la presencia de poros en la capa, ya que en este último caso la armadura queda desprotegida y puede atacarse localmente. A pesar de ello, existen normas que limitan el tamaño de los defectos. Otra de sus limitaciones es la disminución de la adherencia armadura-hormigón. Este método tiene el inconveniente de su elevado coste, por lo menos en la gran mayoría de los países.

1.3.4.3. Protección catódica

La protección catódica del acero en contacto con agua de mar se utiliza desde 1824, pero las primeras aplicaciones al hormigón fue en 1955 en tanques y tuberías de agua enterradas, y no fue hasta finales de los 50 cuando se utilizó para estructuras aéreas. El método consiste en situar el acero en la zona de inmunidad de los diagramas de Pourbaix. Ello se consigue aplicando corriente, de tal forma que la armadura actúa como cátodo. Dicha corriente puede aplicarse mediante el empleo de los llamados "ánodos de sacrificio" o bien mediante el método de "corriente impresa".

Este último método es el más utilizado actualmente. Se emplea una fuente de corriente continua, donde el polo positivo se conecta a un ánodo auxiliar llamado electrodo dispersor de corriente, y el polo negativo a la armadura. Se trata de conseguir polarizaciones en la armadura entre -700 y -900 mV vs. *NHE*. Estas polarizaciones se logran actuando galvanostáticamente y se considera que con una densidad de corriente entre 5-8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ es suficiente para proteger una estructura. La aplicación de la protección catódica en estructuras de hormigón tiene la dificultad de que el electrolito está "encerrado" dentro de una estructura rígida.

Es difícil conseguir una distribución uniforme de corriente para proteger a toda la estructura y no crear lugares de sobreprotección frente a otros con protección insuficiente. Debe haber continuidad eléctrica entre las armaduras, que el hormigón no esté fabricado con áridos reactivos, y que exista un buen contacto iónico entre el hormigón y la armadura.

Además, aunque un sistema de protección catódica debe ser diseñado para cada caso específico, los ánodos empleados deben cumplir tres requisitos fundamentales: fácil construcción, durables y capaces de actuar en las particulares condiciones del hormigón. La mayor ventaja de este método es que puede mantener protegida a una estructura por tiempo indefinido, aunque las condiciones ambientales se vuelvan extremadamente agresivas. Pueden producirse algunos efectos secundarios como son: posibles ataques al hormigón colindante al ánodo, posibles problemas de fragilización en la armadura o disminución de la adherencia armadura-hormigón.

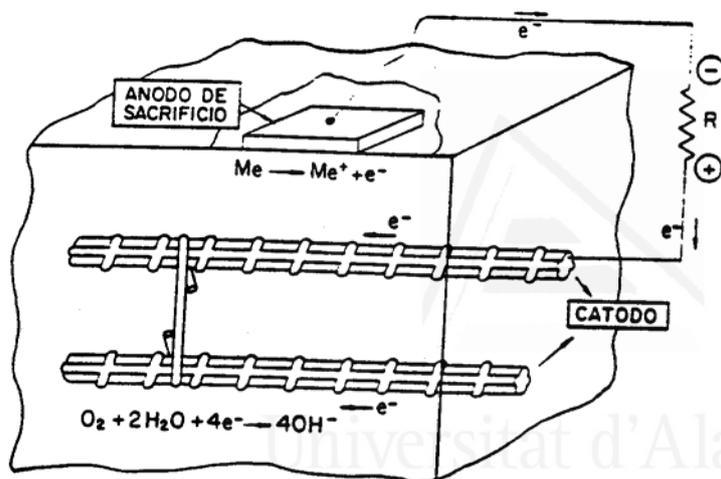


Figura I.24. Protección catódica mediante "ánodos de sacrificio".

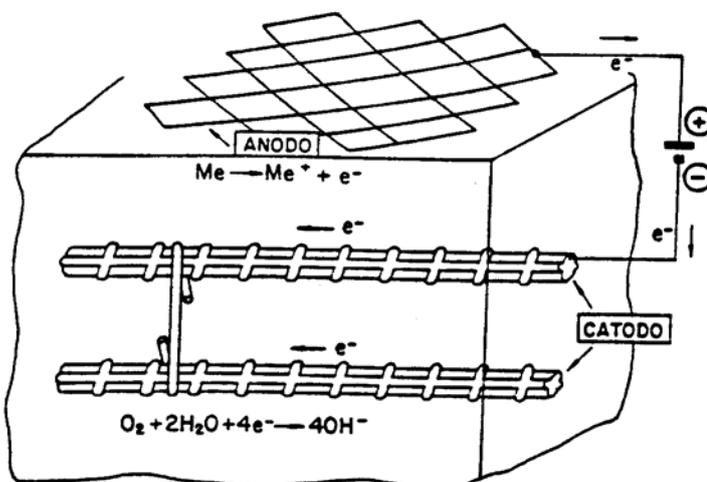


Figura I.25. Protección catódica mediante "corriente impresa".

1.3.4.4. Utilización de aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son una numerosa familia de materiales que poseen propiedades de resistencia a la corrosión, mecánicas, de soldabilidad y de coste variable que dependen de su composición. Poseen un contenido mínimo en cromo comprendido entre el 11 y 12%, que les otorga la capacidad de formar una película de protección de óxido de cromo. Junto con el cromo, pueden poseer níquel, molibdeno, titanio y nitrógeno. Los aceros inoxidables utilizados para la fabricación de armaduras se puede clasificar, según su composición y estructura en tres grupos: Inoxidables ferríticos, austeníticos y austenoferríticos.

1. Los ferríticos poseen un contenido del 12 al 17% de Cr,
2. los austeníticos del 17 al 19% en Cr y, eventualmente, del 2 al 3% en Mo
3. los austenoferríticos del 22 al 26% en Cr, del 4 al 8% en Ni y, algunas veces pueden contener una pequeña cantidad de Mo.

En ausencia de iones cloruro o bien cuando dicha cantidad es menor que la de su valor crítico típico, la armadura de acero inoxidable en el hormigón permanece un gran período de tiempo en condiciones de pasividad, incluso cuando el hormigón presenta carbonatación. En presencia de iones cloruro, la armadura de acero inoxidable sufre ataque localizado formando picaduras. La concentración crítica de cloruros varía para cada tipo de acero inoxidable y es función del pH del hormigón, del potencial de la armadura y del estado superficial propio del acero.

Así, el índice de resistencia a la picadura es mayor en los aceros inoxidables dúplex y austeníticos, porque tienen el mayor contenido en cromo, níquel y molibdeno, elementos que hacen que aumente tanto la estabilidad de la película protectora, como su capacidad de regeneración en aquellas zonas en las cuales ha sido destruida por un ataque localizado.

Hay que tener en cuenta que el ataque por picaduras se produce cuando la armadura se encuentra en un determinado valor de potencial, relacionado con la cantidad de iones cloruro presentes, con el tipo de acero inoxidable utilizado, con el estado superficial y con las características del hormigón utilizado, tal como se muestra en la **figura I.26**.

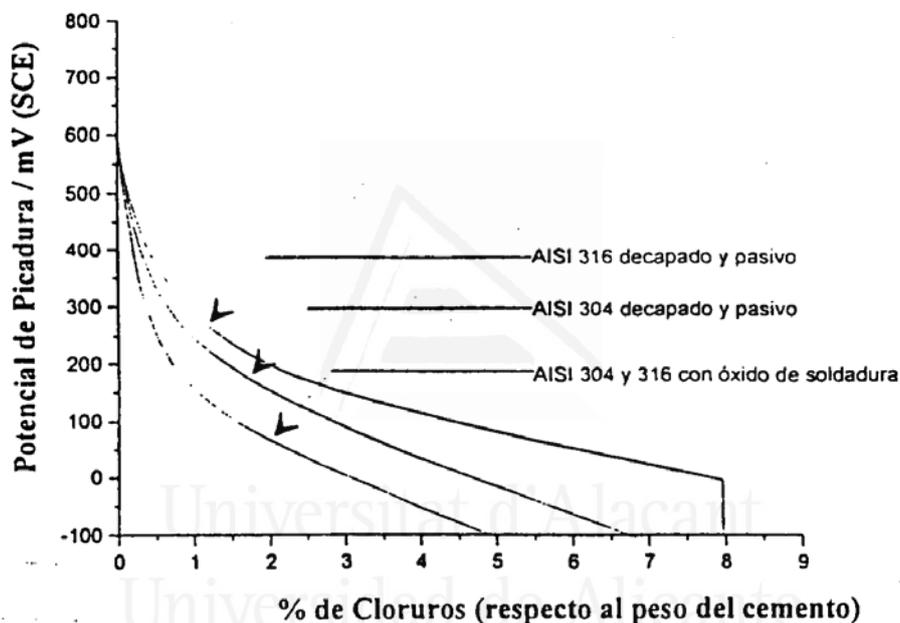


Figura I.26. Variación del potencial de picadura frente a la concentración de iones cloruro para los aceros inoxidables AISI 316 y AISI 304, en diferentes condiciones superficiales.

1.3.4.5. Los inhibidores de corrosión.

Los aditivos inhibidores tienen la ventaja de su fácil utilización puesto se añaden al agua del amasado. Sin embargo, su efectividad contra el ataque provocado por los iones cloruro y la carbonatación es discutible pues se han presentado resultados contrapuestos. En general, se considera un inhibidor de corrosión a toda sustancia que añadida al medio en pequeñas concentraciones disminuye la velocidad de corrosión del material.

En el caso de una aleación, se pueden considerar también como inhibidores aquellos aleantes que añadidos al material metálico en pequeñas concentraciones retardan el proceso electroquímico ya que modifican el estado superficial del material.

Numerosas sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas, han sido ensayadas como inhibidores de corrosión en el hormigón. Los ejemplos más conocidos son: glicerofostato sódico", dicromato potásico, cloruro estannoso, fluorofostato sódico", cromatos de zinc o plomo, hipofosfito cálcico, benzoato sódico,13.etilamilina , aminoalcoholes, nitrito sódico y nitrito cálcico. De entre todos ellos el que tiene mayor aceptación por su eficacia y compatibilidad con el hormigón es el nitrito. Generalmente, los nitritos se añaden al agua de amasado del hormigón como aditivos.

Ventajas: bajo coste, no necesitan una mano de obra especializada para su aplicación, compatibles con el hormigón, ligera acción de incremento de las resistencias mecánicas. Inconvenientes: concentración crítica en función de la clasificación de cada hormigón, la calidad del acero y la agresividad del medio y, además, su acción puede dejar de ser efectiva con el tiempo.

Reacciones anódica y catódica

Los inhibidores son sustancias que tienen la facultad de bloquear la actividad de la reacción anódica o de la reacción catódica o de ambas a la vez.

Un inhibidor anódico disminuye la velocidad del proceso anódico llevando el potencial de éste hacia valores más positivos. Por su parte los inhibidores catódicos dificultan el transcurso de la reacción catódica desplazando su potencial hacia valores más negativos.

La acción retardadora de un inhibidor sobre la cinética de corrosión es resultado de una de las siguientes formas de actuación del inhibidor:

- Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal
- Formación de una capa pasivante, muy delgada, que resulta inapreciable
- Formación de una capa de productos de corrosión apreciables a simple vista
- Modificando las características corrosivas del medio, formando precipitados protectores que lo separan del metal, o bien, eliminando o desactivando el constituyente corrosivo.

Hay muchos criterios para clasificar los inhibidores, vamos a considerar uno de ellos, el del proceso que interfiere:

a) *Inhibidores anódicos:*

Son los más eficaces de todos ya que desarrollan capas pasivantes que detienen el ataque en muchos casos. Es muy probable que la protección se deba a un efecto combinado de la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica y la formación de capas de óxidos sobre la misma. Se observa un aumento en el potencial de corrosión.

En cantidades insuficientes aumentan el peligro de corrosión ya que actúan como despolarizantes catódicos, es decir, el potencial del cátodo se desplaza hacia valores más negativos, y localizan el ataque.

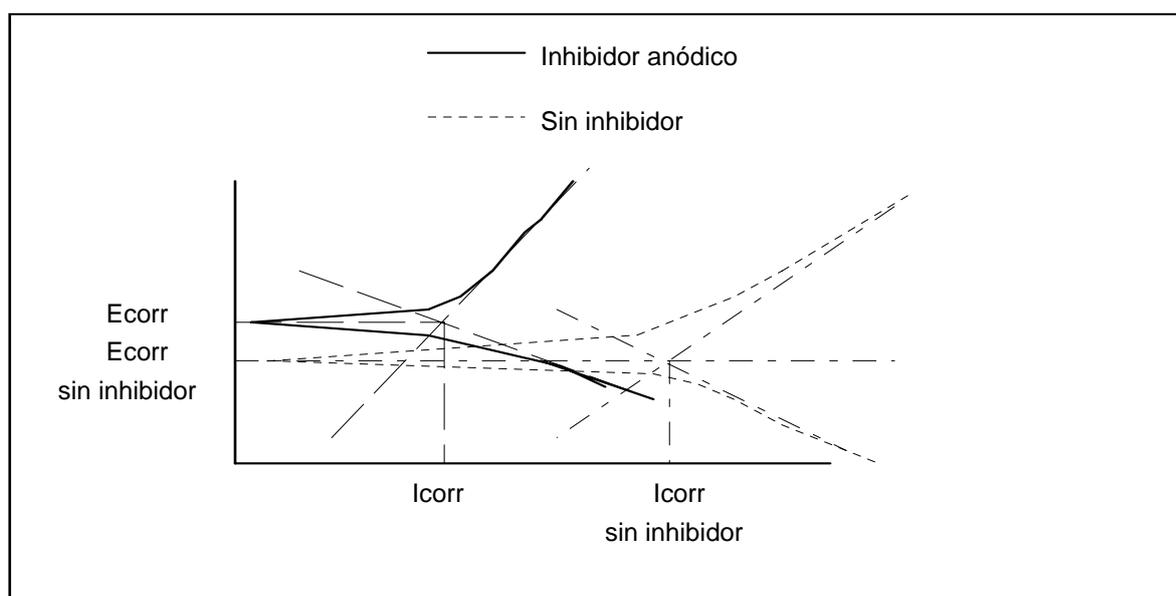


Figura I.27. Variación de la curva de polarización cuando actúa un inhibidor anódico.

b) *Inhibidores catódicos:*

Estos inhibidores producen un proceso de polarización parcial catódico. Las causas por las cuales reducen la velocidad de la corrosión parecen ser: La recombinación de hidrógeno atómico a molecular, la precipitación en las áreas catódicas, captación del oxígeno preciso para el proceso catódico en soluciones neutras o alcalinas.

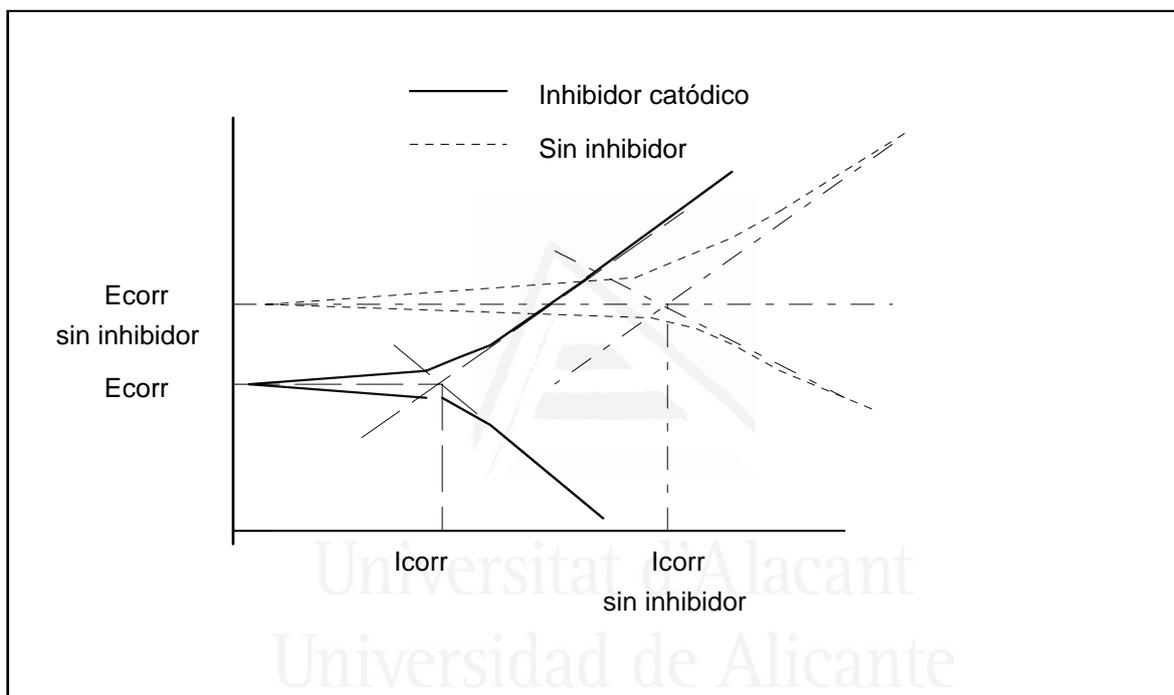


Figura I.28. Variaciones en la curva de polarización de un sistema al actuar un inhibidor catódico.

Se observa una disminución del potencial de corrosión en la representación gráfica, con respecto a la misma curva de polarización sin presencia del inhibidor.

c) *Inhibidores mixtos:*

Estos inhibidores incrementan la resistencia óhmica del electrolito, controlando eléctricamente el desarrollo de uno o ambos procesos parciales, por lo que el fenómeno de corrosión está bajo control óhmico o de resistencia. No existe ninguna variación en el potencial de corrosión.

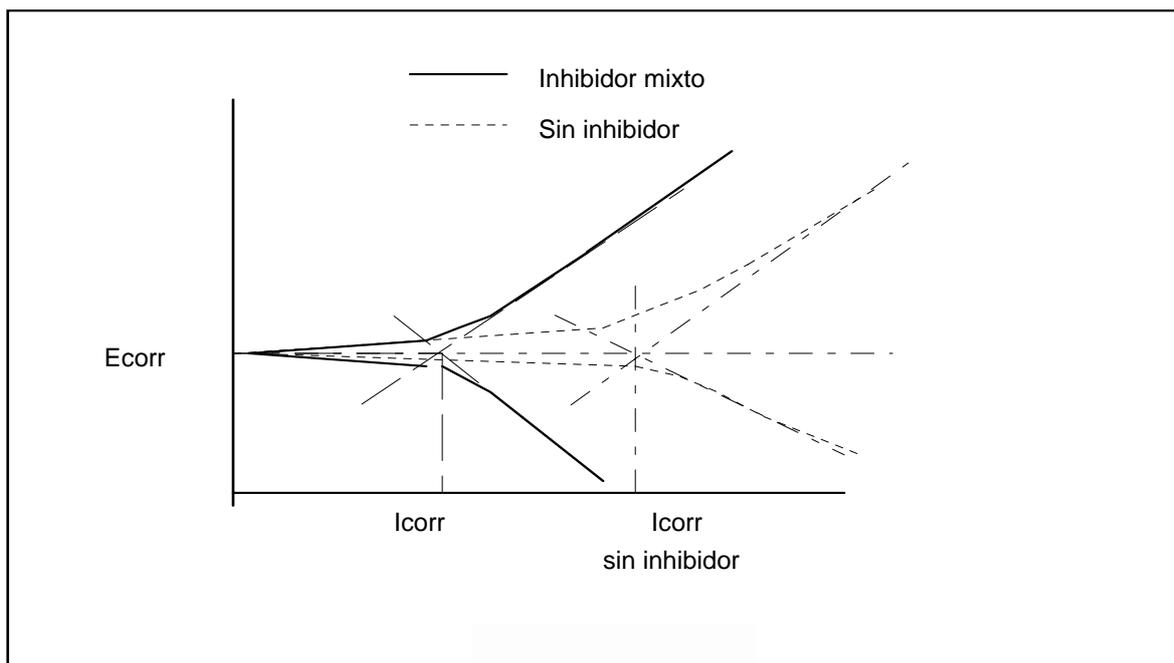


Figura I.29. Curva de polarización para un inhibidor mixto.

1.3.4.5.1 Los inhibidores de corrosión migratorios (MCI)

Están basados en la química del aminocarboxilato y de los aminoalcoholes. Se caracterizan por tener una carga parcial positiva (+) y otra negativa (-) dentro de la propia molécula, que hace que ésta sea atraída por el acero aunque la carga de la molécula sea nula. Estas cargas parciales son atraídas por el cátodo y por el ánodo, respectivamente, lo que hace que se reduzca la corrosión.

Ventajas de este tipo de inhibidores:

- Los inhibidores basados en aminoalcoholes no alteran ninguna de las características del hormigón fresco o endurecido. Forman alrededor de las armaduras una película protectora. Otorgan una protección anódica (inhibe la ionización del acero) y catódica (obstruye el oxígeno disponible en la superficie del acero). Una importante ventaja frente a otros inhibidores es que no tiene ningún efecto nocivo para el medio ambiente o las personas.
- Estos inhibidores tienen capacidad de migración, por lo que también se pueden aplicar como impregnaciones sobre la superficie del hormigón. El líquido inhibidor de la corrosión penetra por difusión hasta varios centímetros

de profundidad, a una velocidad de 2 a 20 mm por día, alcanzando las armaduras y protegiéndolas con una capa pasivante o reforzando la existente si la hubiera. La gran capacidad de penetración de estos inhibidores permite su uso para asegurar la durabilidad de estructuras nuevas y especialmente de aquellas que se someten a rehabilitación.

- Los inhibidores MCI pueden emplearse tanto durante el proceso de construcción, como una vez construida la estructura, tanto como medida preventiva como medida de reparación.

En los ensayos llevados a cabo dentro del "Programa de Desarrollo Estratégico de Autopistas" (SHRP) de Estados Unidos, realizados en condiciones reales en puentes, se verificó la difusión y penetración hasta las armaduras de los inhibidores basados en aminoalcoholes. La eficacia de los inhibidores de corrosión ha sido verificada mediante Espectroscopia de masa de Ion Secundario (SIMS) con lo cual se identifica una capa superficial continua que cubre el ánodo y el cátodo, compuesta por la molécula central del aminoalcohol y sus radicales asociados.

Ensayos en Estados Unidos y Alemania muestran que los inhibidores basados en aminoalcoholes, al ser colocados en soluciones con cloruros forman la película protectora desplazando los cloruros de la superficie del acero, aún con el acero inmerso en una solución salina diluida (Las moléculas que se depositan sobre el acero forman una película de 20 a 100 Amstrongs de espesor que desplaza, en su caso, los iones cloruro de la superficie).

También se ha demostrado que la película protectora del aminoalcohol no se mueve cuando la superficie de acero es lavada con agua, lo que indica la estabilidad del inhibidor frente al flujo de agua en el hormigón.

Ensayos realizados en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, indican que el inhibidor basado en aminoalcohol actúa como un eficaz inhibidor al formar una película absorbida sobre la superficie del acero que previene la acción de iones agresivos sobre él.

En ensayos realizados en vigas con hormigón agrietado, sometido a ciclos de humedecimiento y secado en presencia de soluciones salinas, se evaluó la capacidad del inhibidor para proteger las armaduras, determinando el potencial de corrosión y la corriente de corrosión, así como el tiempo hasta el inicio de la corrosión. Los resultados indican que el inhibidor basado en aminoalcohol es efectivo en retardar la aparición de la corrosión y en reducirla paralelamente.

1.3.4.5.2. El nitrito sódico

Los nitritos como inhibidores en el hormigón armado, suelen tener un buen comportamiento, porque no alteran significativamente sus propiedades fisico-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.

Los nitritos reaccionan con las fases alumínicas del cemento (se recomienda usarlos con cementos de bajo contenido en AC3). Los nitritos se pueden englobar dentro de los inhibidores denominados pasivantes, ya que se cree que su acción se debe a la formación de una capa de óxido, previa absorción de las mismas. Como inhibidores pasivantes oxidantes tienen el inconveniente de que utilizados en cantidad insuficiente pueden aumentar el riesgo de corrosión, ya que pueden actuar como despolarizantes catódicos y producir corrosión localizada por picaduras extremadamente virulentas.

Su eficacia vendrá dado por las circunstancias en las cuales se utilizan: son capaces de generar una película de óxido férrico, responsable de la pasividad, elevando el potencial de la armadura por encima de su potencial de pasivación.

El efecto de una cantidad insuficiente de inhibidor va a ser muy perjudicial ya que activará al metal. Pero si la concentración de nitritos es muy superior a la del ión agresivo, se preserva la película de óxido sobre el acero. Por otro lado, al aumentar la concentración de nitritos, el potencial de estado estacionario se desplaza hacia valores más positivos.

Considerando el caso particular del hormigón conteniendo iones cloruro: los cloruros provocan una corrosión localizada al romper puntualmente la capa de óxidos pasivantes. Los nitritos ejercen una acción competitiva contra estas roturas locales y reparan la capa pasivante manteniendo la integridad del acero. Para ello la proporción de nitritos deber ser calculada en cada caso en función de la cantidad de cloruros presentes.

No hay unanimidad sobre la relación de Cl/NO_2^- que resulta óptima. Este desacuerdo puede estar en función de que no hay una constancia de parámetros como son el tipo de cemento, dosificación de cemento, relación agua/cemento, etc., aunque parece que una relación mínima podría ser de 1:1, y más conservadora y deseable la de 1:2.

En el caso del $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, una proporción media del 3%, en relación al peso del cemento, inhibe adecuadamente el efecto de la carbonatación. El nitrito de calcio parece ser más eficaz, incluso teniendo un efecto secundario como acelerador del fraguado. Así, una dosificación de 4 a 5 litros de una solución a 30% de nitrito de calcio por metro cúbico de hormigón parece dar efectos positivos.

1.3.4.5.3. Estudios realizados con Nitrito de Calcio y microsílíce.

Este estudio fue realizado por Carvajal, A.M; Venegas, R; Vera, R; y Guzmán, F; de la Pontificia Universidad Católica de Chile: “*Estudio de aditivos inhibidores de corrosión para estructuras de hormigón armado. Análisis cualitativo y cuantitativo de penetración de cloruros*”. Revista de la construcción, vol. 7, núm. 2, 2008.

Se estudió el nitrito de calcio y la microsílíce como inhibidores en el proceso de corrosión del acero, en el supuesto de estructuras expuestas a ambientes marinos. Se utilizaron probetas de hormigón fabricadas con cemento Pórtland puzolánico, con una relación a/c 0,55 y barras de acero de 8 mm de diámetro y 15 cm de longitud. Las probetas cúbicas de 15 cm de arista se contaminaron de forma acelerada con iones cloruro, con ciclos de semiinmersión y secado.

Las estructuras de acero embebidas en hormigón armado están generalmente protegidas por una capa de óxido pasivante, que se mantiene debido al pH básico, cercano a 12, del hormigón que lo rodea. Sin embargo, el estado pasivo puede ser destruido por la pérdida de alcalinidad por ambientes industriales y la presencia de iones cloruro proveniente de ambientes marinos, sales de deshielo o áridos contaminados.

Los inhibidores anódicos, tales como el nitrito de calcio, funcionan minimizando la reacción anódica promovida por los iones cloruro. Esta es la razón por la que la cantidad de iones nitrito presentes relativa a la cantidad de iones cloruro en la vecindad de la superficie del acero determina si habrá de lograrse la protección contra la corrosión o no.

Tanto la determinación de la profundidad de penetración de los iones cloruro al hormigón, como la de los valores de potencial de corrosión son de gran importancia para realizar un diagnóstico del estado pasivo o activo en que se encuentra el acero dentro del hormigón, y también para investigar sobre la efectividad de los aditivos inhibidores de corrosión.

Para fabricar las probetas, de acuerdo con el artículo publicado, se utilizó disolución comercial de nitrito de calcio (30 L/m³ de hormigón) y microsílíce (15% p/p/ cemento), además de fabricar probetas similares sin aditivo. Los tres tipos de probetas confeccionados constan de 20 probetas, dando un total de 60 probetas, cuyas siglas se encuentran en la tabla I.4.

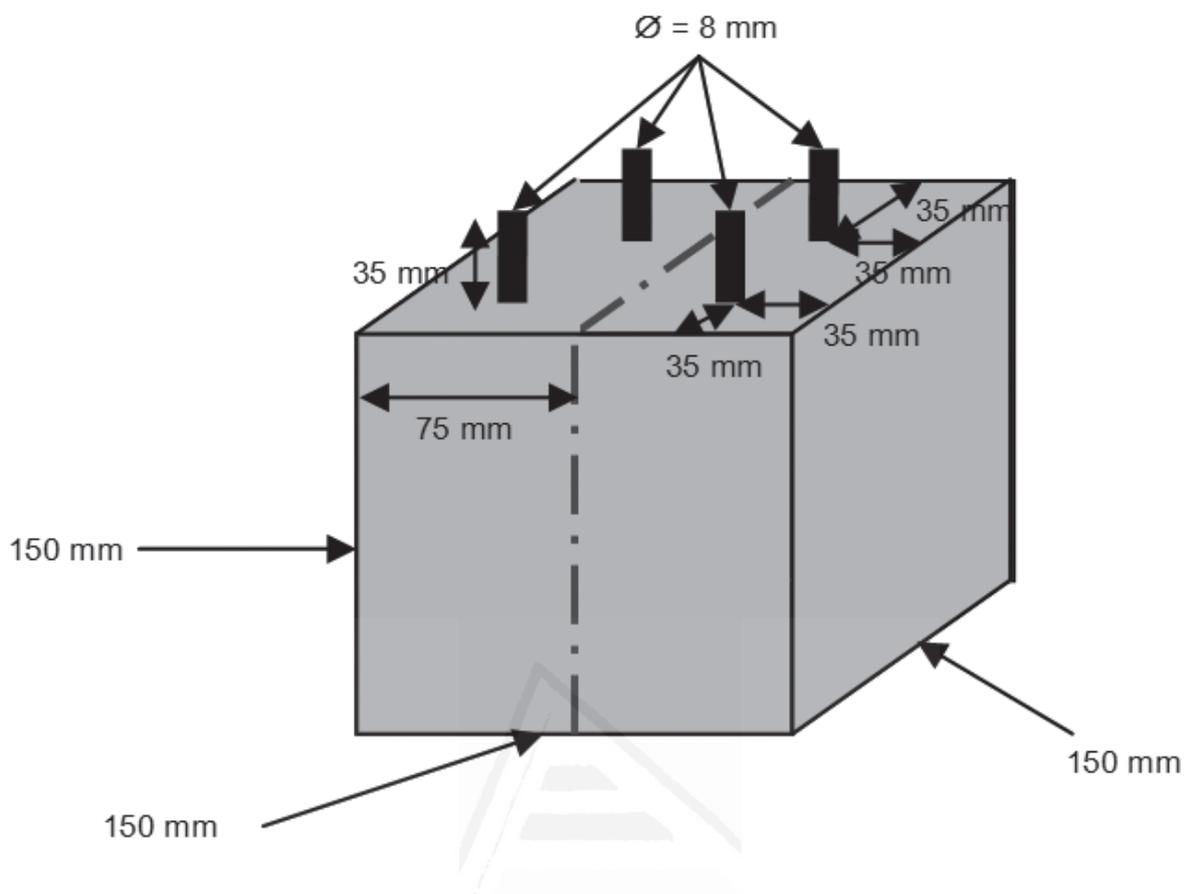


Figura I.29. Esquema de probeta

Muestra N°	Tipo de aditivo	Sigla	Primer ciclo	Quinto ciclo
1	Sin aditivo	P	P-1	P-5
2	Microsílice	MS	MS-1	MS-5
3	Nitrito de calcio	N	N-1	N-5

Tabla I.4. Especificaciones de cada tipo de muestra, según tipo de aditivo y n° de ciclo

E_{corr}	Probabilidad de corrosión
Mayor a -200 mV	5 %
Entre -200 mV y -350 mV	50 %
Más negativo que -350 mV	95 %

Tabla I.5. Probabilidad de corrosión según valores de E_{corr} respecto de un electrodo de Cu/CuSO₄

Exposición a iones cloruro: Cada probeta fue sometida a dos procesos que se repitieron cinco veces. El primero es la inmersión parcial, que se realizó sumergiendo las probetas hasta una altura de 7,5 cm en disolución acuosa de NaCl 4,27M durante 24 horas. El segundo proceso es el posterior secado a 30° C durante 24 horas, por lo que cada ciclo fue de 48 horas.

Medición de potencial de corrosión: Ecorr. Las probetas se sometieron a medición de diferencia de potencial antes de cada proceso, usando como electrodo de referencia el de Cu/CuSO₄ saturado. El potencial de corrosión fue medido con milivoltímetro Pioner 10 de alta impedancia, cuyos valores fueron relacionados con rangos de riesgo de corrosión de uso internacional. Aunque los valores de potencial de corrosión solo indican probabilidades, internacionalmente se aceptan los rangos de la tabla I.5.

En cuanto al análisis cuantitativo de iones cloruro, se utilizó el método de Möhr, que inicialmente fue diseñado para cuantificar iones cloruro o bromuros libre en soluciones acuosas, especialmente muestras marinas, pero es totalmente válido al momento de analizar los cloruros libres en el hormigón, que gracias a su solubilidad, pueden ser extraídos en agua desionizada. El procedimiento es muy similar: se emplea como indicador K₂CrO₄ (cromato de potasio) y como valorante AgNO₃ (nitrato de plata) 0,1M. Como el nitrato de plata es un patrón secundario, se estandariza con NaCl pro análisis. Para preparar este patrón primario se procede a secar durante 2 horas el NaCl a una temperatura menor que 60°C y luego se deja en la desecadora para su posterior uso. En este método se debe tener cuidado con el pH, pues a pH muy básico o muy ácido el indicador no tiene efecto, por lo mismo se ajusta el pH entre 6 y 8; esto se logra neutralizando la alcalinidad con HNO₃ y luego agregando una pequeña cantidad de CaCO₃. Se comienza a valorar con nitrato de plata hasta que haya precipitado todo el cloruro de la solución, entonces comienza a precipitar el cromato en forma de cromato de plata, de coloración rojiza, cuando aparece este color se detiene la valoración. Para reducir errores se recurre a un blanco libre de cloruros. El volumen de valorante gastado en el blanco se le resta a todos los volúmenes de la valoración de cloruros. Luego se realizan los siguientes cálculos:

$\%Cl^- \text{ libres} = V_{1L} \times N_1 \times 0,03545 \times 100/A \times 100/(P \times F)$; donde:

V_1 y N_1 : volumen y normalidad del $AgNO_3$ consumido.

A : alícuota de agua tomada de la solución.

P : Peso de la muestra.

F : Factor que relaciona los kg de cemento con los kg de hormigón

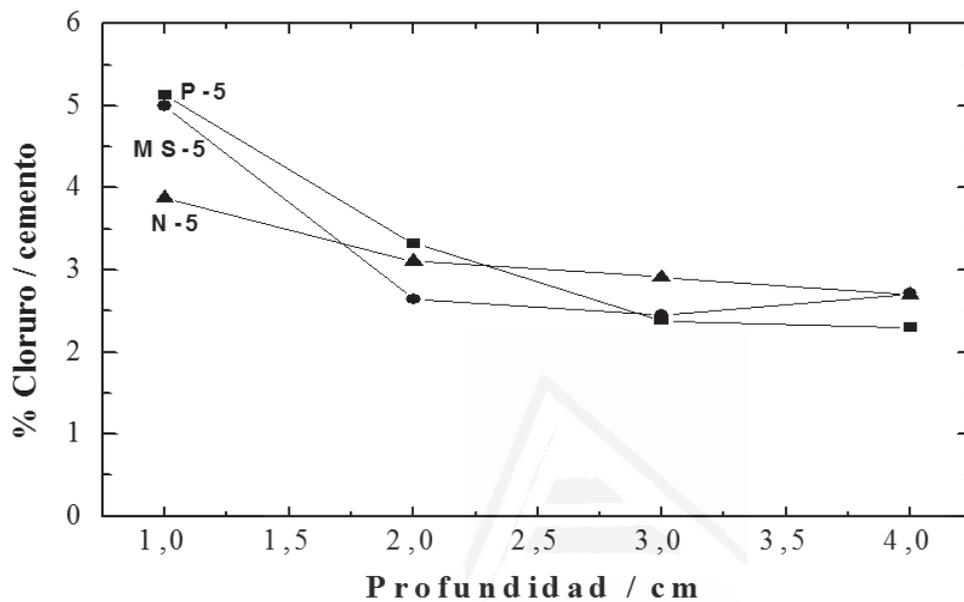


Figura I.30. Perfil de cloruros para probetas con cinco ciclos de inmersión-secado

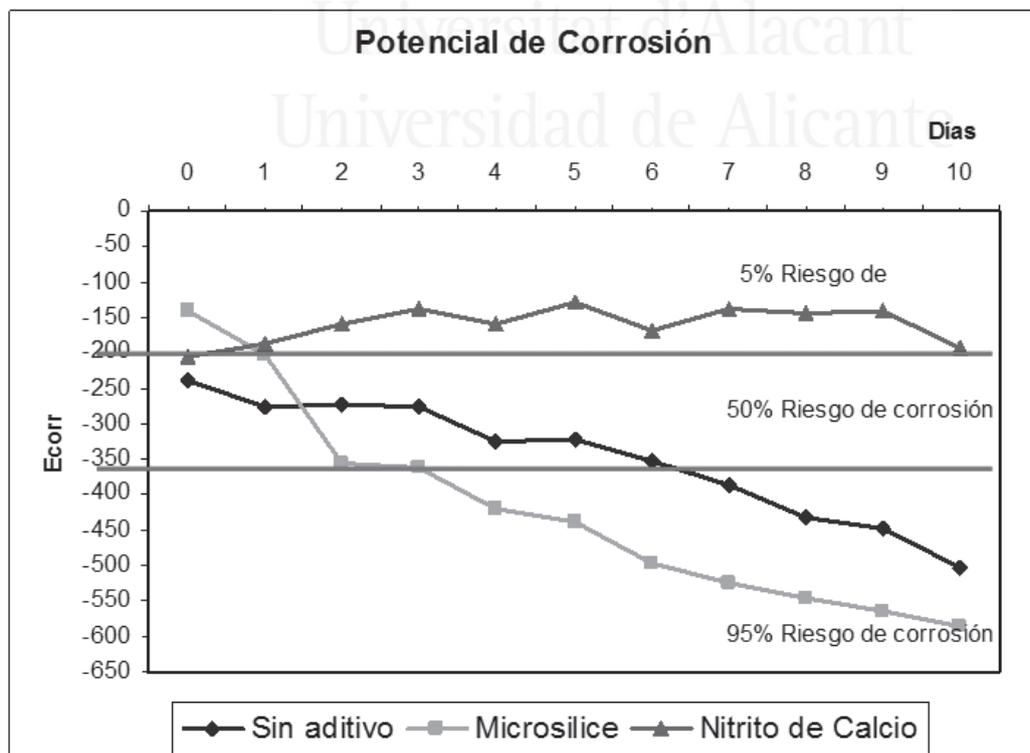


Figura I.31. Potencial de corrosión promedio según tiempo de exposición.

El análisis cualitativo, colorimétrico, se realizó rociando disolución de AgNO_3 0,1 M sobre la superficie cortada de las probetas de hormigón, y después de 1 minuto, rociada sobre la misma superficie, una disolución de cromato de potasio, de tal forma que la coloración café muestra las zonas que no contienen iones cloruro, y las zonas amarillas o claras, las que sí contienen iones cloruro, que han formado cloruro de plata, y por lo tanto son las zonas en que no hay iones Ag^+ libres para formar cromato de plata de color café. El registro fotográfico de las probetas, después de realizado cada análisis, permite inferir hasta qué profundidad alcanzaron a penetrar los iones cloruro.

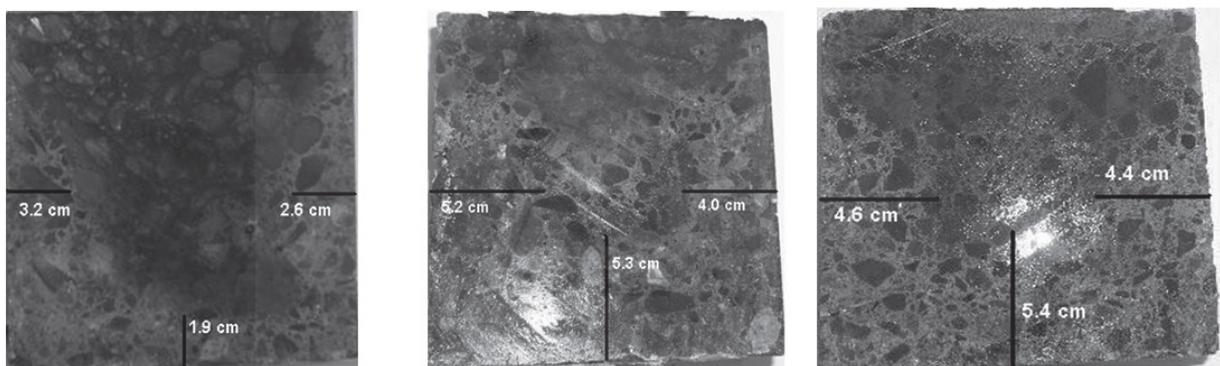


Foto I.2. A: (P-1)- B: (MS-1)- C: (N-1)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

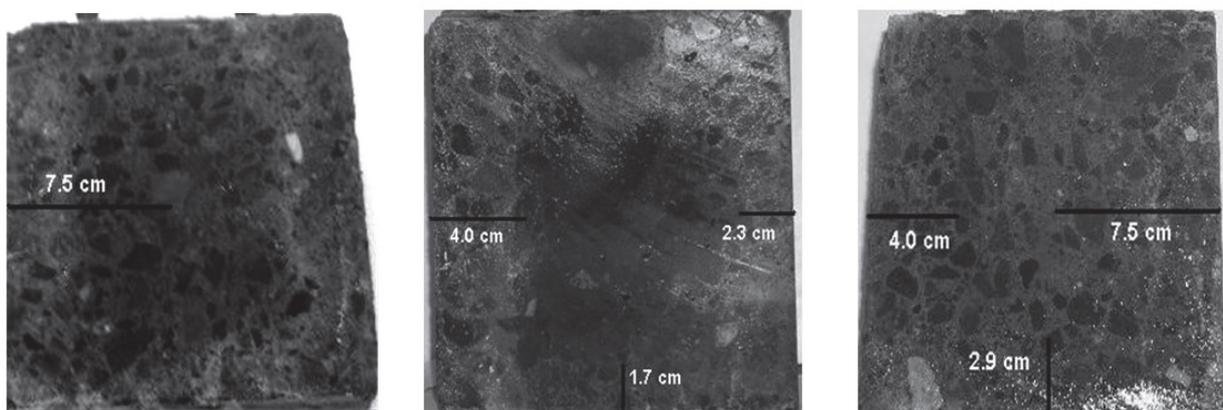


Foto I.3 A: (P-5)- B: (MS-5)- C: (N-5)

En la figura I.32 se muestra la difracción de Rayos X obtenida para el producto de corrosión de la muestra que contenía nitrito de calcio, los peaks señalados nos indican la formación de magnetita y a la vez maghemita. Este último producto de corrosión sería el responsable del incremento de potencial del acero en esas condiciones, alcanzando la pasividad, dado que el mecanismo de formación comienza con la reducción del nitrito de calcio y la oxidación de hierro a ión Fe^{2+} . En estas condiciones se forma una película de óxido homogénea, compacta y adherente que resiste el ataque de cloruros

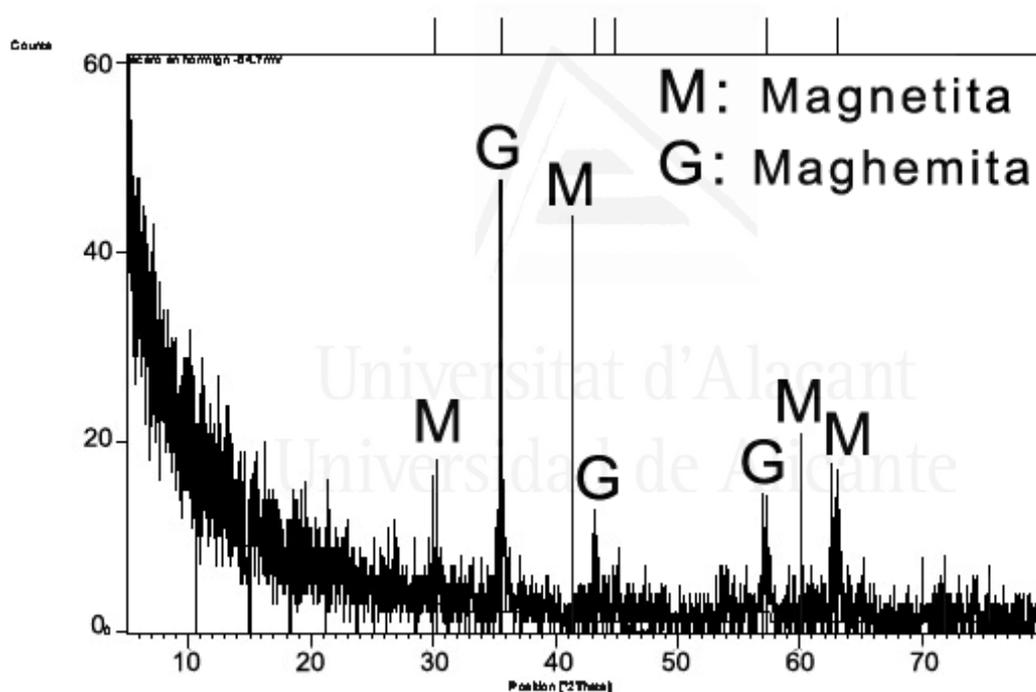


Figura I.32. Difractograma de rayos X de los productos de corrosión de acero en presencia de nitrito de calcio.

De los estudios realizados, se detectaron las siguientes conclusiones:

El análisis cualitativo o colorimétrico ha sido coincidente con los resultados cuantitativos de iones cloruro.

La microsílíce actúa como una barrera inicial de entrada de agresivos, sin embargo, los iones cloruro pueden difundir hacia niveles interiores del hormigón. Esto se constató con el análisis colorimétrico y cuantitativo.

El nitrito de calcio actúa como barrera sobre el acero, manteniendo la pasividad de éste, aunque no impide la penetración de los iones cloruro.

Los potenciales de corrosión son concordantes con investigaciones reportadas sobre el tema.

El hormigón con nitrito de calcio presentó valores de potencial de corrosión menos negativos, lo que permite asegurar que los aceros en el interior de este tipo de hormigón se encuentran en estado pasivo .

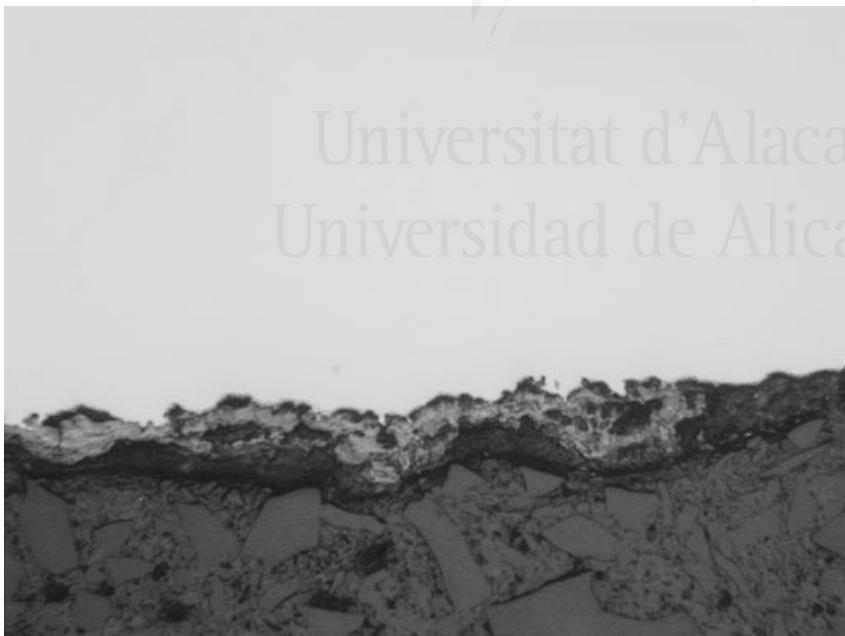


Foto I.4. Microscopía óptica del corte de acero oxidado en presencia de nitrito de calcio.

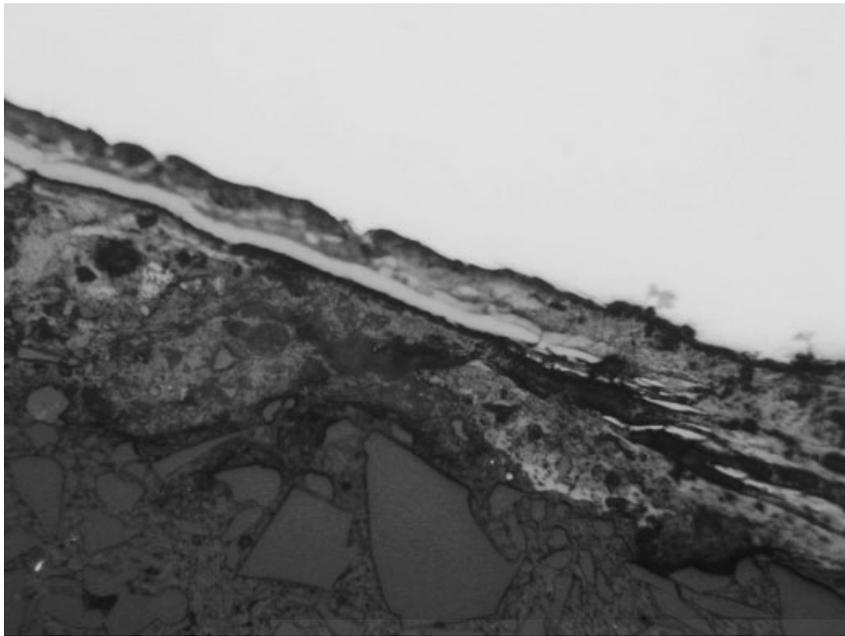
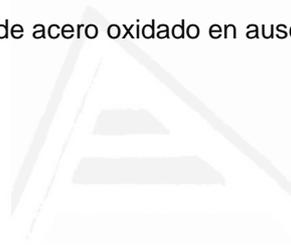


Foto I.5. Microscopía óptica del corte de acero oxidado en ausencia de inhibidor.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Aprendemos, o por inducción o por demostración. La demostración parte de lo universal; la inducción de lo particular.

Aristóteles



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica centrada fundamentalmente en los inhibidores de corrosión usados en el hormigón, y está basado en estudios publicados durante los últimos años.

Los inhibidores de la corrosión se han usado satisfactoriamente en tuberías de acero, tanques, etc. durante décadas. Su uso en hormigón es, sin embargo, más reciente y más limitado.

El nitrito de sodio se investigó en 1958 en la Unión Soviética como un inhibidor de la corrosión del acero [ACI Committee 212 (1989)]. La Unión Soviética fue pionera en el uso de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ como agente protector de la corrosión causada por sales de deshielo. En Japón y en los Estados Unidos $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ también se ha utilizado masivamente durante las últimas décadas. En el caso de Japón, su utilización fue debido fundamentalmente al uso extensivo de sal marina en hormigones durante la década de los 70 [Soeda, K. et al. (2003)]. La primera patente fue obtenida por una compañía en 1977 para aplicaciones comerciales de inhibidores basados en nitritos [De rincón, O.T. et al. (2002)].

Los productos químicos actuando como inhibidores de la corrosión fueron desarrollados por la industria petrolífera en los 50 y aplicada a la industria del hormigón a principios de los 90 [Buffenbarger, J.K. et al. (2000)]. Durante la década de los 90, se desarrolló un gran número de inhibidores orgánicos, incluyendo varias aminas, alcanolaminas, sus sales con ácidos orgánicos e inorgánicos y mezclas de emulsiones de ésteres, alcoholes y aminas [Quian, S. et al. (2004)].

Los **inhibidores migratorios contra la corrosión** se han usado para impregnar, grasas y ceras durante muchos años para proteger la maquinaria de acero y sus componentes, especialmente antes de su uso. Una compañía americana se dio cuenta en los 80 que éstos podían ser efectivos en difusión a través de los poros del hormigón para proteger las armaduras de acero [Broomfield, J. (1999)].

Este capítulo basado en el estado del conocimiento sobre la acción de inhibidores en el hormigón armado, se centra en los inhibidores más comunmente usados tales como alcanolaminas (AMA), monofluorofosfatos (MFP) y nitrito de calcio.

El exitoso uso de inhibidores de corrosión durante años en la industria del gas y del petróleo no significa que pueda trasladarse este éxito en su empleo en hormigones armados. En el caso anterior, los inhibidores actúan directamente sobre barras de acero en medio neutro o ácido. Sin embargo, debido a la alta alcalinidad del hormigón, aun existe una capa de óxido protectora sobre la superficie del acero y la inhibición debe estar en esta capa en vez de en la barra de acero [Elsener, B. (2000)].

La presentación de los antecedentes bibliográficos se ha agrupado según los tipos más habitualmente utilizados.

2.1. AMINAS Y ALCANOLAMINAS (AMA)

Los inhibidores orgánicos usados en la protección del acero en hormigón son habitualmente aminas, alcanolaminas (AMA), y sus sales con ácidos orgánicos e inorgánicos.

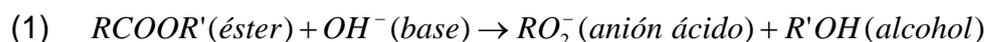
Los inhibidores de corrosión orgánicos suelen ser agentes quelantes formando anillos de 5 ó 6 miembros [Welle, A. et al. (1997)] y [Nmai, C.K. (2004)]. Estos anillos se forman como resultado de la unión entre dos o más grupos funcionales a partir del inhibidor (tales como $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOH$ y $-SO_3H$) y al catión metálico [Nmai, C.K. (2004)]. Algunos estudios ([Maeder, U. (1996)] y [Wombacher, F. et al. (2004)]) han mostrado que los AMA forman una capa sobre la superficie del acero, que cubre completamente toda la zona anódica y catódica y por lo tanto, pueden ser considerados inhibidores de tipo mixto.

Por otro lado, algunos otros estudios [Jamil, H.E. et al. (2004)] y [Jamil, H.E. et al. (2005)] sugirieron que inhibidores a base de AMA actúan fundamentalmente sobre la actividad anódica desplazando el potencial de corrosión hacia valores más positivos. Según publicó Gaidis [Gaidis, J.M. (2004)], AMAs tales como etanolamina ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) y dimetiletanolamina ($((\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})$) pueden controlar la corrosión atacando la actividad catódica, a base de bloquear los lugares donde el oxígeno capta los electrones y se reduce a ión hidróxido.

Sin embargo, existen otros trabajos de investigación acerca de la capacidad de formación de películas de los inhibidores orgánicos, en lo que el espesor y composición de la capa protectora depende de la concentración del inhibidor [Welle, A. et al. (1997)] y [Jamil, H.E. et al. (2003)].

De acuerdo con otros estudios, los AMA desplazan a los cloruros de la superficie del acero pasivado, protegiendo la película pasivante del ataque de los cloruros [Welle, A. et al. (1997)], [Maesder, U. (1996)] y [Jamil, H.E. et al. (2003)]. Es más, las mayores constantes de adsorción se encontraron en la zona de potencial activo en vez de en la pasiva para las aminas. Este hallazgo parece ser importante especialmente para los inhibidores introducidos por migración, los cuales se supone reducen el grado de corrosión de las armaduras de acero, previamente corroídas en ambiente con cloruros [Kern, P. (2001)].

Otro mecanismo descrito en la bibliografía en relación a los inhibidores orgánicos amino-éster es la formación de una película protectora sobre la superficie del sustrato metálico. Esto es debido a la adsorción del inhibidor producida por la interacción del par de electrones no enlazante del nitrógeno con el metal u óxido de metal. [Kern, P. (2001)]. Además, los ésteres tienen un efecto impermeabilizante [Buffenbarger, J.K., et al;(2000)], [Nmai, C.K. (2004)], [Gaidis, J.M. (2004)] y [Lafave, J.M. et al. (2002)]. Los ésteres se hidrolizan en el medio alcalino para formar el ácido carboxílico y su alcohol correspondiente. La reacción sucede según se muestra en la Ec. (1), donde R y R' representan diferentes moléculas de hidrocarbano.



El anión carboxílico se transforma rápidamente en el hormigón a sal de calcio insoluble del ácido graso. Los ácidos grasos formados y sus sales de calcio proporcionan una capa hidrófoba dentro de los poros [Buffenbarger, J.K. et al. (2000)] y [Nmai, C.K. (2004)]. Sin embargo, otra investigación realizada por Elsener [Elsener, B. et al. (1999)] informaban que la permeabilidad de los cloruros no es afectada por el ácido carboxílico.

2.2. MONOFLUOROFOSFATO (MFP)

El mecanismo de inhibición del MFP (Na_2PO_3F) no está claro, pudiendo ser anódico, catódico o mixto [Andrade, M.C. et al. (1992)] y [Raharinaivo, A. (1996)].

La hidrólisis del (Na_2PO_3F) en medio acuoso y neutro forma ortofosfato y fluoruro mediante un proceso según se indica en la siguiente ecuación:

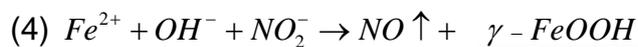


La acción inhibidora del (Na_2PO_3F) puede ser atribuida a la formación de fosfatos, y de ahí la formación anódica de la capa pasiva de Fe_3O_4 , γFe_2O_3 y $FePO_4 \cdot H_2O$ [Alonso, C. et al. (1996)]. Sin embargo, mientras PO_3F^{2-} , PO_4^{3-} y OH^{-} son inhibidores a cualquier potencial de corrosión, es difícil decir, si hay alguno, cuál de esos iones puede ser responsable de los efectos de inhibición de corrosión inducidos por Na_2PO_3F [Ngala, V.T. et al. (2003)] y [Palmer, R. et al. (2000)].

Otra investigación confirma este efecto dual de los fosfatos: a valores bajos de relación inhibidor/cloruro, el fosfato (fosfato de sodio) actúa como un inhibidor catódico, mientras para relaciones altas, se convierte en inhibidor mixto [Dhouibi, L. et al. (2003)].

2.3. NITRITOS DE CALCIO

Los nitritos (sales de calcio o sodio) son inhibidores anódicos [Dhouibi, L. et al. (1998)] y [Dhouibi, L. et al. (2003)], compiten con los iones cloruro por el ión ferroso en el ánodo para formar una película de óxido e oxihidróxido de hierro (III), [Soeda, K. et al. (2003)], [De Rincón, O.T. et al. (2002)], [Page, C.L. et al. (2000)], [Gaidis, J.M. et al. (2004)], [P. et al. (1997)], [Dhouibi, L. et al. (2003)], [Andrade, M.C. et al. (2001)], [Jeknavorian, A.A. et al. (1999)] y [Mammoliti, L. et al. (1999)] como se indica en las ecuaciones siguientes:



Las reacciones son mucho más rápidas que el transporte del ión hierro (II) vía formación del ión cloruro complejo. Así el ión nitrito ayuda a la formación de una capa pasiva estable incluso en presencia de iones cloruro (con γ -FeOOH siendo el óxido más estable en presencia de cloruros) [Soeda, K. et al. (2003)], [De Rincón, O.T. et al. (2002)] y [Gu, P. et al. (1997)]. Sin embargo, la protección completa depende enormemente de la concentración de iones agresivos tales como el ión cloruro [De Rincón, O.T. et al. (2002)], así que pueden producirse picaduras severas cuando se usa una cantidad insuficiente de inhibidor comparado con el nivel de cloruros en el hormigón [ACI Comité 212 (1989)].

Otros inhibidores inorgánicos también se comportan como inhibidores anódicos. El ión cromato y el estaño (II) precipitan en la cercanía del acero y es probable su subsiguiente incorporación en la capa de productos de corrosión. Hidróxido, citrato y estannato reaccionan con el calcio y forman una capa compleja estable en el ánodo del acero. Las cantidades relativas de cloruro y los iones complejos disponibles en las armaduras determinan si el ión ferroso reacciona primero con los cloruros o con los iones complejos [Saraswathy, V. et al. (2001)] y [Muralidharan, S. et al. (2004)].

2.4. EFECTIVIDAD DEL INHIBIDOR EN HORMIGONES CONTAMINADOS CON CLORUROS

Un aspecto importante a considerar para la interpretación de los resultados es el valor de umbral de cloruros para la iniciación de la corrosión en armaduras embebidas en hormigón, que varía en un intervalo entre 0.35% y 1.0% [Alonso, C. et al. (2000)] por peso de cemento.

2.4.1. AMINAS Y ALCANOLAMINAS (AMA)

2.4.1.1. En disolución simulando el poro del hormigón

En una investigación, se observó un retraso en la corrosión mediante la adición de inhibidor tipo AMA: 2% de adición fue ligeramente más efectiva que el 1% para reducir la corrosión. Tras el inicio de la corrosión, el inhibidor no puede detener la corrosión pero evitaba un mayor incremento de i_{corr} al compararlo con la muestra control [Batis, G. et al. (2004)].

En otro estudio con disolución alcalina conteniendo 1 M NaCl, se observó que un 10% en contenido de inhibidor es eficiente para prevenir la corrosión por picaduras. Sin embargo, concentraciones de inhibidor del 0.1% y 1% no podían evitar el inicio de la corrosión por picaduras, pero el valor de R_p mejoró para la concentración de inhibidor al 1%. La efectividad de la proporción inhibidor/ Cl^- se calcula en aproximadamente 1 [Elsener, B. et al. (1999)]. En contenidos bajos de cloruros el inhibidor tipo AMA parece ser más efectivo. En disoluciones 0.2% NaCl, tanto la mezcla al 4% de inhibidor tipo AMA como los inhibidores del tipo aplicación superficial fueron capaces de disminuir el grado de corrosión significativamente como se muestra en estudios mediante espectroscopía de impedancia electroquímica [Jamil, H.E. et al. (2004)] y [Jamil, H.E. et al. (2003)]. Sólo se encontró un ligero aumento en impedancia en otras investigaciones con las mismas condiciones [Morlidge, J.R. et al. ((2000))] y [Legat, A. et al. (2000)]. En solución salina el inhibidor tipo AMA retrasa el inicio de la corrosión y reduce la i_{corr} (cuando la concentración de NaCl es de 0.3%, i_{corr} fue 0.45 y 0.1 $\mu A/cm^2$ para el control y las muestras de inhibidor, respectivamente) [Heiyantuduwa, R. et al. (2003)].

Sin embargo, de acuerdo con otro estudio en una solución alcalina con contenido 0.5 M NaCl y 3% de inhibidor tipo AMA, la I_{corr} fue de sólo $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mientras que se detectó $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la muestra control [Maeder, U. (1996)].

2.4.1.2. En hormigón

En el caso de inhibidores incluidos en el amasado, cuanto mayor es la calidad del hormigón mejor es su efectividad dado que el contenido de cloruros en el nivel de las armaduras podría ser menor debido a la menor penetración de los cloruros. Sin embargo, para los MCIs, cuanto mayor es la calidad del hormigón menor es la inhibición debido a que la penetración del inhibidor decrece [Muheron, M. et al. (1999)].

Por ejemplo con hormigón C20 expuesto a un 5% de NaCl en ciclos de inmersión, el contenido de cloruros en el nivel del acero embebido fue mayor que 1.5%-2% y con este contenido de Cl^- el inhibidor tipo AMA podría no ser eficiente frente a la corrosión. Con C40, cuando el recubrimiento era de 25mm y el contenido en Cl^- mayor del 1.20%, la I_{corr} con inhibidor fue ligeramente inferior que sin inhibidor, 0.6 y $0.8-1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Hubo además un efecto retardante del inhibidor sobre el inicio de la corrosión [Heiyantuduwa, R. et al. (2003)]. En las mismas condiciones de exposición ($a/c = 0.56$) el inhibidor adicionado tuvo un efecto retardante con 25 mm de recubrimiento de hormigón. Pero cuando el contenido en cloruros fue 1-1.5%, no hubo diferencias en I_{corr} tanto para el inhibidor como para la muestra control ($0.7-0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Con recubrimiento de 50 mm, tal y como se esperaba, el contenido en cloruros fue menor, de igual manera que la I_{corr} tanto para el que contenía inhibidor como para las muestras control. La muestra con inhibidor tenía $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de I_{corr} para un 0.33% de Cl^- mientras la muestra control tuvo $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 0.61% Cl^- . El inhibidor introducido por migración no tuvo efectos sobre la I_{corr} [Mackechnie, J.R. et al. (1999)]. De acuerdo con los resultados de estas dos referencias, el inicio de la corrosión y el grado de corrosión parecen ser sólo proporcionales al contenido de cloruros más que al efecto inhibidor.

Tras el inicio de la corrosión la mayoría de publicaciones indican que los inhibidores orgánicos no son efectivos o sólo ligeramente efectivos reduciendo el grado de corrosión, tal y como se describe en [Legat, A. et al. (2000)]. Un estudio usando espectroscopía de impedancia electroquímica con relación $a/c = 0.4$ de hormigón expuesto a disolución de 0.5% NaCl durante 3 años encontraron que, el inhibidor a base de AMA forma una capa interfacial inestable sobre la superficie del acero pero cuando los cloruros estuvieron presentes en la interfase hormigón-acero, el inhibidor no fue efectivo [Dhouibi, L. et al. (2002)].

En probetas de mortero ($a/c = 0.6$, $r = 15$ mm) expuestas a disolución 3.5% en peso NaCl, las cuales fueron amasadas con Cl^- (de 1.5% a 3%) el potencial de corrosión (E_{corr}) fue ligeramente menos negativo con inhibidor (1% y 2% en peso). La pérdida de masa aumentó con el incremento de contenido de Cl^- adicionados y con un incremento en el tiempo de exposición a Cl^- para todas las probetas (0%, 1% y 2% de inhibidor). El inhibidor no pudo prevenir el inicio de la corrosión cuando los cloruros se adicionaron y no hubo diferencias entre el 0%, 1% y 2% en contenido de inhibidor. Con el aumento del tiempo de exposición, la muestra control tiene ligeramente mayor pérdida de masa que las muestras con inhibidor y mayores contenidos de inhibidor fueron ligeramente mejores [Batis, G. et al. (2004)]. En otro estudio, los valores de R_p mostraron altos grados de corrosión con y sin inhibidor a base de amina, 28 y 14 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, respectivamente, al final del primer año (14 kg/m^3 de NaCl adicionados, igualmente expuesto a una disolución de 3.5 % de NaCl), y muy altos grados de corrosión al final de los 4 años, 4.8 y 2.4 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ para las que tenían inhibidor y las muestras control, respectivamente [Holloway, L. et al. (2004)]. La introducción mediante migración del inhibidor a base de AMA no tuvo efectos beneficiosos al aplicarse sobre hormigón con contenidos de Cl^- superiores a 0.43% [Morris, W. et al. (2002)].

En probetas de mortero ($a/c = 0.5$) expuestas a ciclos inmersión de 6% de NaCl a pesar de que se detectó un efecto retardante con el inhibidor a base de AMA, una vez iniciada la corrosión, no se observó efecto significativo alguno del inhibidor en el grado de corrosión [Elsener, B. et al. (1999)].

2.4.2. MONOFLUOROFOSFATOS

Los monofluorofosfatos (MFP) parecen ser ligeramente eficientes en disoluciones que simulan la de los poros del hormigón y en morteros, y cuanto mayor es la concentración de MFP mejora algo su comportamiento (0.05, 0.1 y 0.5 M MFP y 0.5 M NaCl) [Andrade, M.C. et al. (1992)]. La efectividad de los MFP aumenta con la concentración del inhibidor en disolución alcalina y hormigón carbonatado [Alonso, C. et al. (1996)] y se ha publicado que la proporción menos eficiente de MFP/Cl⁻ (0.5 M NaCl and 0.5 M MFP) es 1-1.5 [Andrade, M.C. et al. (1992)] y [Palmer, R. et al. (2000)]. La aplicación de MFP en probetas de mortero (a/c = 0.55 , r = 21 mm) previno la corrosión de hormigones no pre-corroídos y redujo sustancialmente el grado de corrosión de los pre-corroídos allí donde se expuso las probetas de hormigón a disolución 3% NaCl [Reharinaivo, A. (1996)].

De acuerdo con otro estudio realizado en hormigón no carbonatado, el MFP fue capaz de repasivar el acero sólo cuando el Cl⁻ fue 0.6% (hormigón mezclado con cloruros) para proporciones a/c de 0.6 y 0.8, y recubrimientos de 5 y 12 mm, y no fue capaz para 1.2% y 2.4% de Cl⁻. Los resultados sugirieron que el MFP no había producido efecto inhibidor alguno, sino una más intensificada corrosión por picadura. En hormigones carbonatados con bajo nivel de contaminación por cloruros (0.3 y 0.9%) la repasivación no fue posible. El ion inhibidor PO₃F²⁻ no fue detectado en extractos acuosos de las probetas de hormigón contaminadas con cloruros y no carbonatadas. Los productos de la hidrólisis, F⁻, se comprobó que penetraron a profundidades mayores de 12 mm [Ngala, V.T. et al. 2003)].

2.4.3. NITRITOS DE CALCIO

2.4.3.1. En disolución simulando el poro del hormigón

La adición de nitrito de calcio en disoluciones simulan la de los poros del hormigón en concentración del 0.1% fue capaz de repasivar acero pre-corroído en cloruro de calcio al 1%. Cuando las concentraciones de nitrito de calcio se aumentaron al 0.2% y 0.3%, las capas de óxido sobre las superficies del acero fueron más visibles. Cuando se añadió cloruro de calcio a las disoluciones conteniendo 0.1% de nitrito de calcio, el aumento de cloruro de calcio hasta un 1.5-

2.0% no cambió el potencial o el grado de corrosión significativamente [Hope, B.B. (1989)].

Cuando el cloruro se mezcla en el hormigón fresco, el inhibidor que fue usado como inhibidor de aplicación superficial, cuyo uso no es muy habitual en este tipo de inhibidores, resultó repasivar el acero para un contenido en Cl^- de 0.6% y 1.2%. Para Cl^- de 2.4%, la repasivación no fue posible, lo que sugiere que cuando la proporción nitrito/cloruro es menor que 1.0, la repasivación no es posible y para niveles altos de Cl^- el nitrito tiene un efecto agravante sobre la corrosión [Ngala, V.T. et al. (2002)].

2.4.3.2. En hormigón

En hormigones con mezcla del 2% y 4% de inhibidor no hay inicio de la corrosión tras 122 días cuando el hormigón contiene 0.8% de Cl^- , ni cuando se expuso a agua marina. La I_{corr} es aproximadamente 10 veces más baja que la del hormigón de control, el cual da $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [Al-Amoudi, O.S.B. et al. 2003)].

En una investigación con hormigón $a/c = 0.6$ expuesto a ciclos de inmersión de NaCl, CNI al 4% fue efectivo retardando la corrosión por picaduras (en un factor 3) y manteniendo sustancialmente bajo el grado de corrosión tras el inicio de ésta. En hormigones de mayor calidad ($a/c = 0.45$ y 0.30) este efecto fue más acusado (en un factor de 10 retardando la corrosión y teniendo menor I_{corr}) [Mulheron, M. et al. (1999)]. Sin embargo, en otra investigación, el inhibidor fue sólo efectivo retardando la corrosión pero no fue efectivo tras el inicio de la corrosión [Trépanier S.M. et al. (2001)]. Este último caso está en consonancia con otras investigaciones, los cuales muestran que tanto los inhibidores de nitrito de calcio [De Rincón, O.T. et al. (2002)] y [Mammoliti, L. et al. (1999)] y los amino-éster [Mammoliti, L. et al. (1999)] fueron incapaces de restablecer la pasividad con concentraciones en aumento de cloruros tras la ruptura de la película protectora [Mammoliti, L. et al. (1999)]. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de otras investigaciones el nitrito de calcio mitigó significativamente la actividad corrosiva hasta un 2.5% de cloruros por masa de cemento [Berke, N.S. et al. (1993)] y [Carthy, M.J. et al. (2004)].

En hormigones carbonatados el inhibidor de nitrito de calcio de aplicación superficial no fue capaz de repasar incluso con niveles muy bajos de Cl^- (0.3%). Las investigaciones concluyeron que el nitrito de calcio de aplicación superficial sólo es aplicable en hormigones no carbonatados contaminados con niveles relativamente bajos de cloruros, o bien en hormigones carbonatados sin cloruros [Ngala, V.T. et al. (2002)]. En hormigones carbonatados y libres de cloruros, el nitrito de sodio fue efectivo pero cuando los cloruros se añadieron a la mezcla del hormigón la efectividad fue muy pequeña [Alonso, C. et al. (1990)].

Algunos otros inhibidores inorgánicos tales como el cromato, el fosfato [Jin, S.X. et al. (1991)], el citrato de sodio, el estannato de sodio y el óxido de calcio [Muralidharan, S. et al. (2004)], fueron ensayados en disoluciones de poro resultando ser efectivos inhibidores de la corrosión. El nitrito de sodio resultó ser eficiente como reductor del grado de corrosión incluso al 4% de NaCl, mientras que el ácido dinitrobenzoico fue ineficiente [Gu, P. et al. (1997)]. En otro estudio, el nitrito de sodio únicamente retrasó la corrosión mientras que el fosfato de sodio en igual concentración con Cl^- puede prevenir la corrosión hasta 1 año en inmersión en 0.5 M NaCl pero tras 3 años no hay inhibición de la corrosión por ambos inhibidores [Dhouibi, L. et al. (2003)]. La efectividad del nitrito de sodio [Dhouibi, L. et al. (1998)] y del nitrato de calcio [Dhouibi, L. et al. (2002)] disminuye con el aumento en el contenido de cloruros, como se muestra mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

2.5. CONCLUSIÓN

Los inhibidores, comparados con otros métodos de protección frente a la corrosión, tienen algunas ventajas tales como versatilidad y coste. Su uso en hormigón puede ayudar a retrasar el inicio de la corrosión de las armaduras de acero embebidas expuestas al ataque de cloruros. Por otra parte es necesario estudiar cómo se comportan estos inhibidores una vez que la pila de corrosión ha empezado a desarrollarse. Aumentar el nivel de conocimiento en este particular campo de la ciencia es el principal objetivo de este trabajo y base de la tesis doctoral.

Capítulo 3. OBJETIVOS

Aprender sin pensar es inútil. Pensar sin aprender, peligroso.

Confucio



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. OBJETIVOS

En condiciones de servicio normales, no se suele producir corrosión de armaduras en el hormigón armado debido al elevado pH en los poros del hormigón. Sin embargo este estado de pasivación de las armaduras puede modificarse por algunos procesos químicos.

El principal objetivo de este trabajo de investigación, base de la tesis doctoral, es estudiar el grado en que la acción inhibidora de los iones NO_2^- , NO_3^- , Reductor Cr (VI) y $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, se mantiene cuando se produce una corrosión inducida por cloruros, con una acidificación local que provoca la corrosión por picadura:

- Cuando se inicia el proceso de corrosión, simulando las condiciones que se producen en la superficie de la armadura en un ataque de cloruros durante el estado inicial del proceso de propagación.
- Cuando está en su periodo de propagación, es decir, en pleno desarrollo. En esta fase, y para los medios estudiados, los iones anteriores, con un mecanismo de acción pasivante, compiten con los iones Cl^- con su mecanismo de acción despasivante. Por otra parte hay que considerar la disminución del pH, a nivel de la interfase acero-mortero producido por la hidrólisis de los iones Fe^{2+} , resultantes en la oxidación del acero, que contribuye al aumento de la velocidad del proceso catódico.

Para poder afrontar este objetivo principal se han modelizado estas posibles fases en la corrosión de las armaduras, con el estudio de otros objetivos en cada uno de los casos:

1.- Efecto de los inhibidores en la fase inicial de la corrosión por picadura (disoluciones básicas).

- Evolución del nivel de corrosión I_{corr} y del Potencial de corrosión E_{corr}
- Pérdidas de masa gravimétrica.
- Espectroscopia de Impedancia electroquímica
- Influencia del pH en el efecto inhibidor
- Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$

2.- Efecto de los inhibidores en el período de propagación de la corrosión por picadura (disoluciones ácidas).

- Evolución del nivel de corrosión I_{corr} y del Potencial de corrosión E_{corr}
- Pérdidas de masa gravimétrica.
- Espectroscopia de Impedancia electroquímica
- Influencia del pH en el efecto inhibidor
- Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$

Con este estudio se pretende conocer el comportamiento de cada uno de los inhibidores en las distintas fases de la corrosión de armaduras en el hormigón armado por ataque de cloruros y su efectividad para utilizarlos con un amplio abanico de posibilidades en la confección de hormigón.

Capítulo 4. FASE EXPERIMENTAL

La peor decisión es la indecisión.

Benjamín Franklin



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.- FASE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES Y DISOLUCIONES

4.1.1 ELECTRODOS

Como electrodos para la realización de las experiencias se han utilizado barras rectas de acero corrugado para hormigón armado de sección circular y de 8 mm de diámetro nominal, cuya composición en los principales elementos es:

% C = 0.30	% Si = 0.33	% Mn = 0.44	% S = 0.05
% P = 0.02	% Cr = 0	% Ni = 0	% Mo = 0

Tabla IV.1. Composición de los aceros estudiados

Se ha eliminado la corruga con un torno, quedando un diámetro efectivo de aproximadamente 6 mm. Todos los electrodos se han sometido al siguiente esquema de tratamiento previo:

- En primer lugar se han pulido mecánicamente hasta obtener una superficie especular para de esta forma asegurar la reproducibilidad de las condiciones físicas de todos los electrodos.
- A continuación se realizó un decapado de los electrodos en un medio ácido sumergiéndolos en una disolución de HCl (36%): H₂O en una proporción 1:1 con una disolución de hexametenilamina como inhibidor en una concentración de 3 gr/l durante aproximadamente 15-30 segundos, tiempo suficiente para asegurar el ataque uniforme del HCl. Para frenar el proceso de decapado se sumergieron en agua destilada.
- Después del lavado con agua destilada se sumergió en acetona. El motivo es que facilitamos la eliminación del agua en el acero y disolvemos las grasas que puedan existir en la superficie.
- Tras el baño en acetona secamos el electrodo mediante chorro de aire caliente.
- Y finalmente, tomamos la medida de la masa del electrodo para poder controlar la pérdida másica que pueda existir durante la experiencia.

Las operaciones de decapado e inmersión en acetona se llevaron a cabo con los electrodos introducidos en un baño de ultrasonidos cuya vibración produce una agitación que favorece cada una de las operaciones.



Fotografía IV.1. máquina de ultrasonidos

Una vez concluido este proceso de acondicionamiento preparamos los electrodos para realizar las experiencias.

Para comenzar se les colocó cinta anticorrosiva en el extremo sumergido y en la zona interfásica metal-aire-disolución delimitando de esta forma la zona de superficie electrónica donde va a ocurrir el proceso de corrosión e impregnando con parafina el extremo expuesto al aire. El motivo por el cual se utiliza la parafina en el extremo expuesto al aire es para evitar que se corra y obtengamos medidas de intensidad de corrosión que estén falseadas. La zona expuesta a la disolución, es decir, la zona que no está aislada mediante parafina y cinta anticorrosiva, tiene una longitud en todos los electrodos de cinco centímetros.

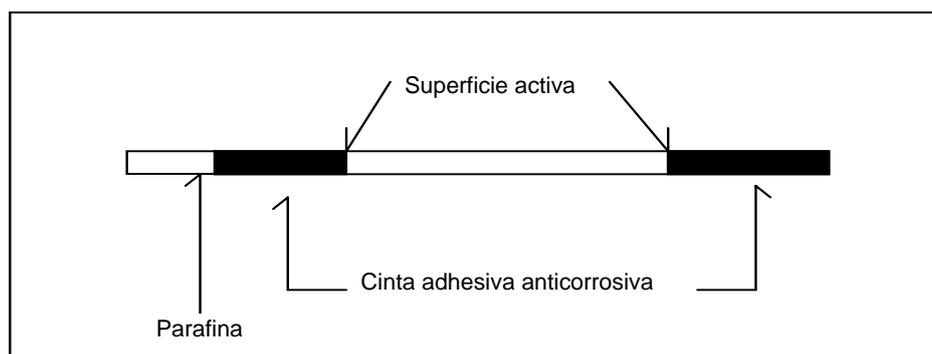


Figura IV.1. Electrodo de trabajo

4.1.2. PREPARACION DE LAS DISOLUCIONES

Una vez los electrodos estaban limpios, pesados y se les ha colocado la cinta aislante y su número de identificación para que siempre podamos reconocerlos, tuvimos que preparar las disoluciones en las que van a estar sumergidos.

Para albergar las disoluciones se han utilizado células de corrosión de polietileno con una capacidad de 250 ml a las que se le han practicado cuatro orificios donde colocamos los electrodos de estudio, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de calomelanos como referencia.

Cuando medimos el potencial electroquímico de corrosión estamos midiendo la diferencia de potencial entre el acero de las armaduras y un electrodo de referencia. La adopción de un electrodo de referencia particular es equivalente a la elección arbitraria de un punto cero en la escala de potenciales. Normalmente se utiliza el de calomelanos saturado, ECS, que tiene un potencial de +241 mV a 20 °C con respecto al de hidrógeno.

Como ya se ha anunciado, en cada una de las experiencias se utilizaron dos electrodos de trabajo y se ha considerado como valor a tener en cuenta en los resultados el obtenido de la media aritmética de los valores de los dos electrodos

Para tapar el orificio donde se introducía el electrodo de referencia cuando no se llevaba a cabo ninguna medida se utilizaron unos tapones de corcho o de plástico.

El esquema de la célula de corrosión utilizada es la siguiente:

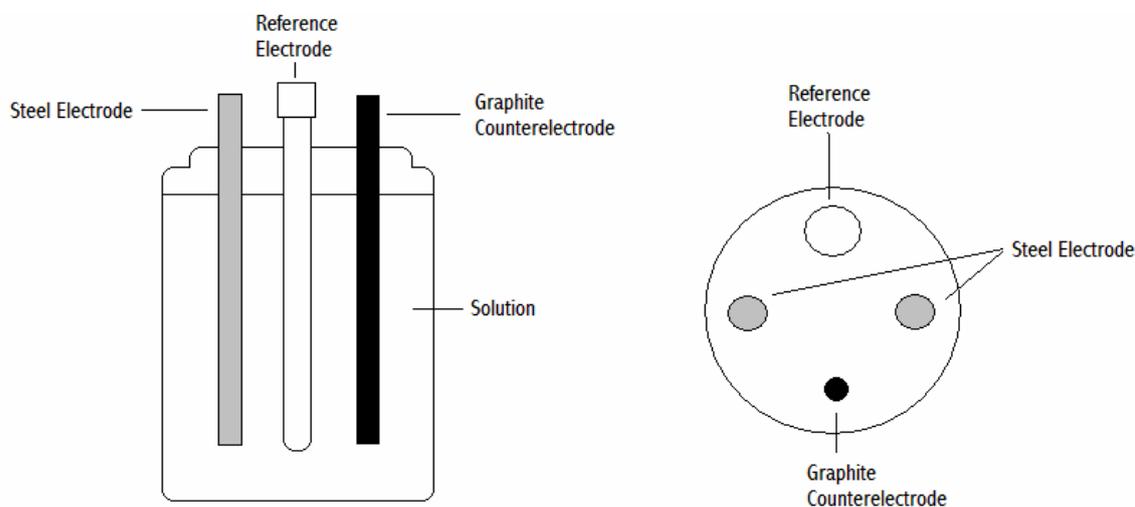


Figura IV.2. Tipo de célula de corrosión empleada. Sección (izquierda) y Planta (derecha)

En cuanto a la fabricación de las disoluciones, el proceso fue muy simple. Las disoluciones consistían en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado con adición progresiva de FeCl_2 para conseguir los distintos pH en la zona básica; NaCl para las disoluciones neutras; y distintas concentraciones de FeCl_2 para la zona ácida. Una vez sabíamos las concentraciones de FeCl_2 , NaCl e inhibidor, que íbamos a utilizar en cada una de ellas, tan sólo teníamos que obtener los gramos correspondientes y disolverlos en 250 ml de agua destilada e introducirlos seguidamente en la célula de corrosión correspondiente. A estas disoluciones se les añadió inhibidor hasta una concentración de C_1 y también hasta una concentración C_2 , siendo $C_2 = 5 \cdot C_1$.

Para cada uno de los inhibidores estudiados se acompaña una tabla con la caracterización de cada una de las disoluciones estudiadas y cada uno de los casos considerados. En el Caso I, las disoluciones se estudiaban sin inhibidor durante un mes, para a continuación añadir una concentración C_1 , y a la semana añadir inhibidor hasta una concentración C_2 . En el Caso II, las disoluciones se estudiaron con una concentración C_1 , desde el principio. En el Caso III, las disoluciones se estudiaron con una concentración C_2 , desde el principio. En el Caso IV, se añadió una disolución de NaCl 0,5M desde el principio, y a la semana, se le añadió inhibidor en concentración C_2 .

4.2 TÉCNICAS DE ESTIMACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN Y EQUIPOS EMPLEADOS

Para llevar a cabo las medidas de I_{corr} y E_{corr} utilizamos las siguientes técnicas de medida:

4.2.1 MEDIDAS DE LAS INTENSIDADES DE CORROSIÓN INSTANTÁNEAS Y POTENCIALES DE CORROSIÓN.

En 1957 Stern y Geary dieron forma a este método. Su fundamento radica en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

A partir de la ecuación general de la electródica se obtiene que:

$$I_t = I_{\text{corr}} \left(\exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) + \exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) \right)$$

$$i_{\text{corr}} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p}$$

En la práctica el método consiste en aplicar una pequeña polarización o diferencia de potencial de ± 10 mV generalmente y se mide la respuesta de intensidad, dando nombre al método el hecho que las dimensiones del cociente potencial - intensidad sean las de una resistencia.

B es una constante desconocida a priori, pero que depende de forma directa de las pendientes de las rectas de Tafel. En nuestra experiencia hemos tomado un valor de 26mV pues, se ha comprobado que el máximo factor de error con esta B es 2.

La ventaja esencial de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se altera prácticamente el electrodo en el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables medidas y seguir la evolución del proceso de corrosión con el tiempo. Esta técnica se ha aplicado en su variante potencioestática. Este método tiene importantes ventajas. Si controlamos el sobrevoltaje que queremos aplicar sobre el electrodo que se corroe, la intensidad aplicada será directamente proporcional a la intensidad de corrosión i_{corr} , y puede obtenerse directamente de las lecturas de la corriente de polarización. Si este mismo control lo hacemos de forma potenciodinámica, podremos dibujar una curva que a bajos sobrepotenciales podremos ajustar a una recta cuya pendiente mostrará la resistencia de polarización.

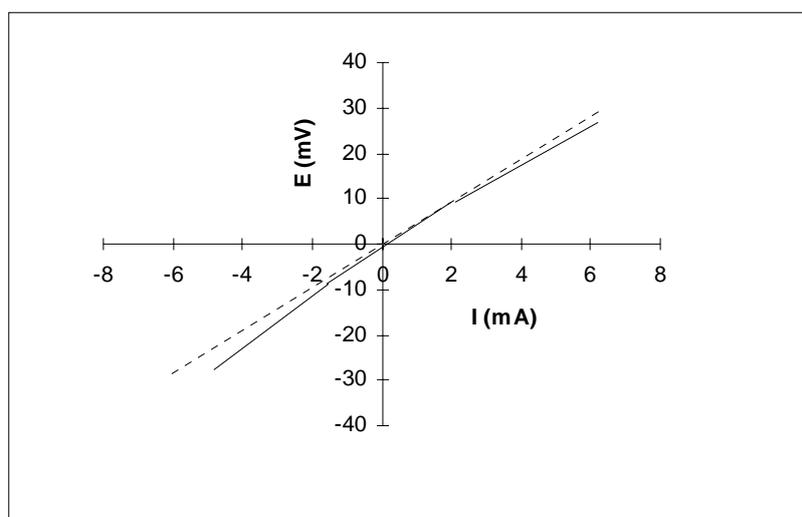


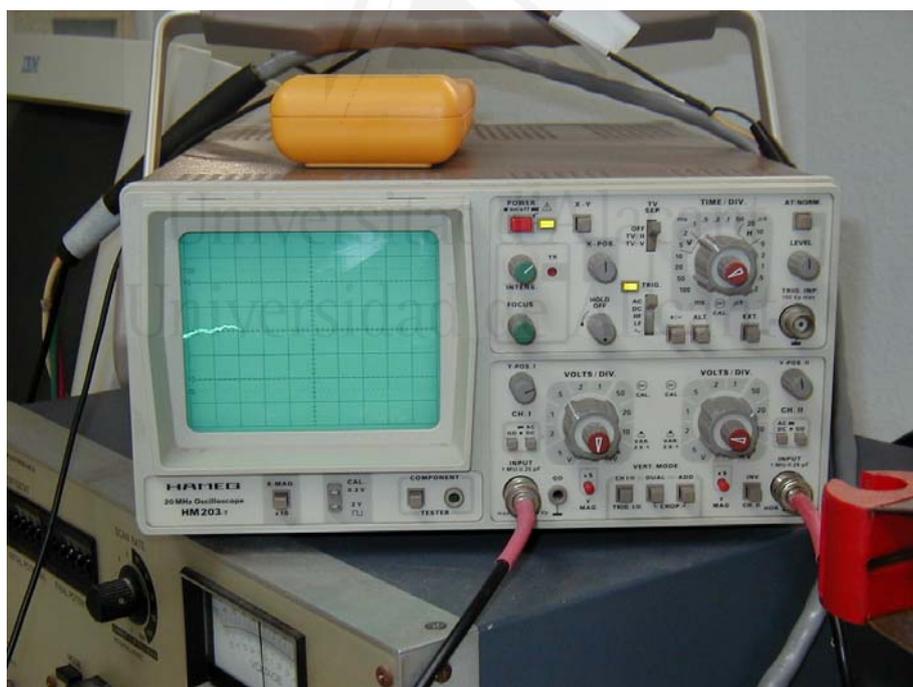
Figura IV.3. Curva de resistencia de polarización generada potenciodinámicamente.

Como puede observarse en la figura el rango en el cual la curva es lineal es reducido (alrededor de ± 10 mV sobre el potencial de corrosión) por lo que esta técnica requiere que el potencial de corrosión sea estable durante la medida y el barrido de potencial debe realizarse lo suficientemente lento para que el sistema esté en estado estacionario. Esto ha hecho que esta técnica haya sido estandarizada por los laboratorios que hacen uso de ella. Después de la estandarización de esta técnica y la comparación de medidas por distintos laboratorios, se ha llegado a la conclusión que son más reproducibles las medidas realizadas de manera potenciodinámica o potencioestática que las que se realizan de manera galvanostática, quizás por estar el procedimiento potenciodinámico instrumentalmente más controlado.

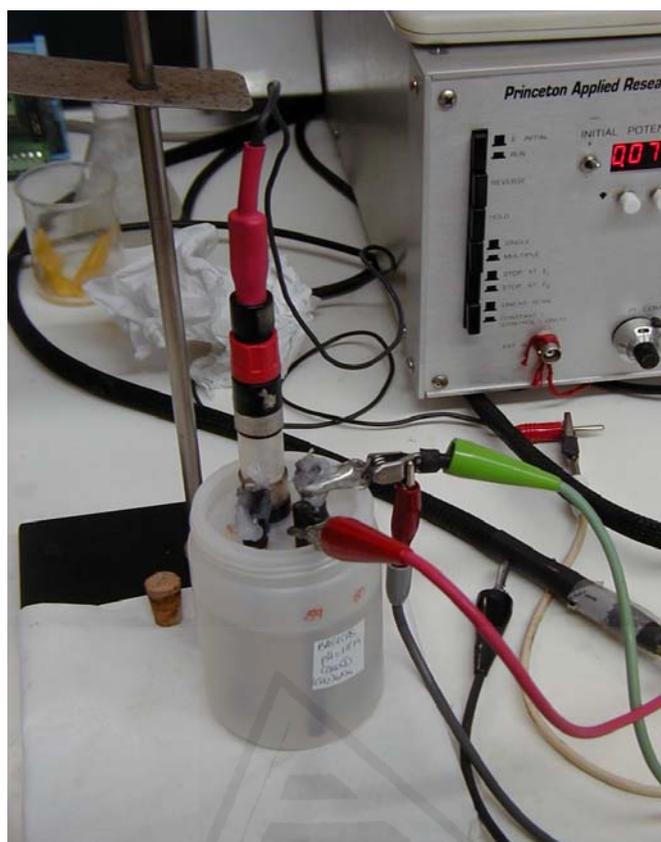
Dichas medidas se han realizado con un potenciostato P.A.R. modelo 362, con corrección de caída óhmica por retroalimentación positiva. La R_p se ha determinado potenciodinámicamente, con una velocidad 0.5 mV/s, el rango de potencial en que se efectúa el barrido es desde -10 mV hasta +10 Mv referidos al E_{corr} , registrándose el tramo de curva de polarización intensidad-potencial. Para detectar el grado de corrección de caída óhmica deseado se ha utilizado un osciloscopio marca HAMEG, modelo HM 203-7.



Fotografía IV.2. Potenciostato utilizado



Fotografía IV.3. Osciloscopio para corrección de caída óhmica



Fotografía IV.4. Conexiones de los electrodos en la disolución al potenciostato.

4.2.2. MEDIDA DE LA PÉRDIDA GRAVIMÉTRICA

El método anteriormente descrito hasta ahora tiene un alto componente técnico e investigador en su gestación. Antes de este desarrollo técnico las medidas se realizaban simplemente por pérdida de peso y, aunque este procedimiento es el más simple en una primera aproximación, tiene claras deficiencias científicas en particular a la hora de dar una explicación al proceso que se está llevando a cabo. Por este motivo se debe utilizar como medio para comparar de la veracidad de otros métodos utilizados.

Además de obtener la pérdida de peso de forma gravimétrica, es decir, calculando la reducción de peso en el material después de la experiencia, existe el cálculo de la pérdida de masa electroquímica, aplicando la ley de Faraday mediante la siguiente expresión:

$$\text{Pérdida electroquímica} = \frac{P_a}{nF} \int I dt$$

donde P_a es el peso atómico del metal, F es el número de Faraday (96500) y n el nº de electrones que se intercambian en el proceso.

Se ha calculado la pérdida gravimétrica de los electrodos tras sacarlos de las disoluciones y someterlos a las operaciones de decapado y pesada en la balanza y se ha calculado la diferencia con su masa inicial. Posteriormente se contrastó esta pérdida con la calculada a partir de los valores instantáneos de I_{corr} medidos electroquímicamente utilizando la ecuación de Faraday.



A

B



C

D

Fotografías IV.5.: A. Electrodos al final del ensayo
 B. Limpieza de electrodos
 C. Secado de electrodo.
 D. Pesada de electrodo

4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Además de los métodos propuestos se ha utilizado un instrumento más de medida y control. Se trata del método de análisis de impedancias en el que se utiliza como instrumento un analizador de frecuencias que se conecta a la célula de estudio de forma similar al potencióstato utilizado en las medidas de I_{corr} instantáneas.

El motivo por el que se ha decidido utilizar esta técnica es el de controlar y obtener unas medidas que nos permitan gozar de la seguridad de haber realizado las experiencias adecuadamente. Con esta técnica se obtienen medidas de la resistencia que presenta el sistema a un proceso de corrosión, concretamente se toman medidas de la resistencia que ofrece el electrolito y los electrodos.

El rango de frecuencias utilizado va desde 1MHz hasta 1mHz y como modelo para ajustar los datos de impedancia nos hemos servido de la ecuación que a continuación se muestra basada en el circuito más simple propuesto por Randles.

$$Z = R_e + [R_T / (1 + j\omega CR_T)]$$

Los términos que aparecen en la ecuación corresponden a los siguientes conceptos:

Re: es la resistencia del electrolito

C: es la capacitancia

j: es la unidad imaginaria $(-1)^{1/2}$

R_T : es la resistencia que ofrecen los electrodos.

La capacitancia responde al hecho de que en nuestro sistema se forme un condensador debido a una orientación de los dipolos de la disolución o bien a la existencia de una capa de óxidos que rodea el electrodo.

El valor de R_T que obtenemos con este método se compara con la R_p obtenida a partir de los valores de I_{corr} instantánea, es decir, utilizando el método de resistencia a la polarización.



Fotografía IV.6. Analizador de frecuencias y conexiones con la disolución

4.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la fase experimental se han considerado dos tipos de disoluciones:

- Ácidas: disoluciones de FeCl_2 en concentraciones de 0,02 M, 0,2 M y 2 M, y otra disolución de NaCl 0,5 M
- Básicas: disoluciones de Ca(OH)_2 saturado a la que se le añade una disolución de FeCl_2 (0,2M) hasta conseguir el pH deseado; obteniendo disoluciones de pH 11, 10, 9, 8 y 7, además de la disolución patrón Ca(OH)_2 saturado con $\text{pH}=12,6$

En cada una de las disoluciones, ya sean ácidas como básicas, se ha estudiado el comportamiento con los siguientes inhibidores:

- Nitrito Sódico NaNO_2
- Nitrato sódico NaNO_3
- Hexametiltetraamina $(\text{CH}_2)_6 \text{N}_4$
- Reductor Cr (VI) (Sikagrind Chrome 2)

Las concentraciones de inhibidor utilizadas para los dos primeros (NaNO_2 y NaNO_3) fueron $C_1= 0,1$ M, y $C_2= 0,5$ M.

La concentración de $(\text{CH}_2)_6 \text{N}_4$ fue de $C_1= 3$ g/l, y $C_2= 15$ g/l

La concentración de Reductor de Cr VI fue $C_1= 0,1\%$, y $C_2= 0,5\%$

En cualquier caso, siempre $C_2= 5 \cdot C_1$

- En un primer estudio se prepararon las disoluciones ya sean ácidas ó básicas sin inhibidor. Durante un mes se estudió la intensidad y el potencial de corrosión. Un mes después se le añadió el inhibidor en la menor concentración C_1 y una semana después se añadió inhibidor hasta una concentración C_2 El objeto de este estudio es caracterizar la acción inhibidora comparando las distintas concentraciones de inhibidor, cuando el proceso de corrosión ya se ha iniciado.
- En un segundo estudio, se evaluó durante un mes la intensidad y el potencial de corrosión de los dos tipos de disoluciones preparadas con la menor concentración de inhibidor.

- ☞ En un tercer estudio, se evaluó durante un mes la intensidad y el potencial de corrosión de las mismas disoluciones con la mayor concentración de inhibidor. Ello nos permitiría establecer si la acción inhibidora depende de la concentración de inhibidor.
- ☞ En un cuarto y último estudio se quiso caracterizar la acción inhibidora de la mayor concentración, una semana después, sobre las disoluciones comentadas con añadido inicial de NaCl 0,5M, para conocer el comportamiento del inhibidor cuando ha comenzado el proceso de corrosión en presencia de agua marina.

De tal manera que el proceso de preparación de disoluciones fue el siguiente:

1º) Preparación de disoluciones FeCl_2 (0.02M), (0.2M), (2M) y NaCl (0.5M) que podríamos considerar como disoluciones ácidas.

2º) Preparación de los electrodos de trabajo (acero corrugado pasado por el torno para quitar la corruga, excepto 1 cm.)

3º) Registro de la intensidad de corrosión (I_{corr}), Potencial de corrosión (E_{corr}) e Impedancia, los dos primeros durante un mes aproximadamente, y la impedancia cada dos semanas.

4º) A continuación, a las disoluciones anteriores, se les añade el inhibidor con la concentración menor, midiendo al día siguiente y a la semana siguiente. A continuación añadir más inhibidor con una concentración mayor, y medir al día siguiente y a la semana siguiente.

5º) Preparación de las mismas disoluciones pero añadiendo, al tiempo de su preparación, el inhibidor con la concentración menor, registrando I_{corr} , E_{corr} , e Impedancia, hasta estado estacionario, alrededor de un mes.

6º) Preparación de las mismas disoluciones pero añadiendo, al tiempo de su preparación, el inhibidor con mayor concentración, registrando I_{corr} , E_{corr} y ver si se pasiva.

7º) Preparación de las mismas disoluciones pero añadiendo, al tiempo de su preparación, NaCl (0,5M), registrando I_{corr} , E_{corr} . A los siete días añadir el inhibidor de mayor concentración y registrar I_{corr} , E_{corr} .

8º) En disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado ($\text{PH}= 12,6$) (que consideramos como disolución básica) y añadiendo FeCl_2 (0,2M) hasta conseguir un PH de 11, 10, 9, 8 y 7 respectivamente, hacer lo mismo que los siete primeros puntos .

A las disoluciones preparadas, tanto ácidas, como básicas, siempre añadiremos los inhibidores correspondientes en su mayor y menor concentración.



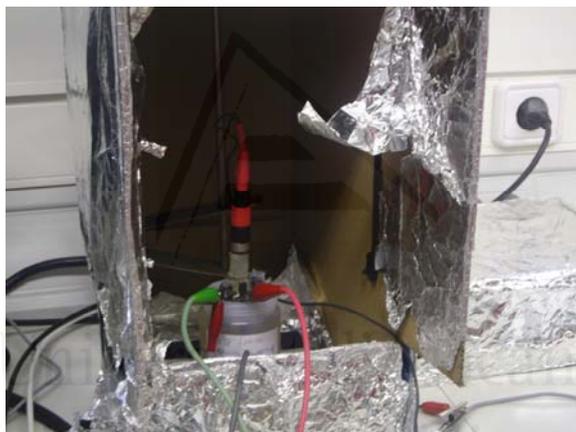
Fotografía IV.7. Electrodos preparados



Fotografía IV.8. Disoluciones en células con electrodos



Fotografía IV.9. pH-metro para medir pH



Fotografía IV.10. Medida de I_{corr} y E_{corr} en caja de aislamiento

Capítulo 5.
**EFEECTO DE LOS NITRITOS EN LA CORROSION
DE ARMADURAS EN DISOLUCIONES NEUTRAS
Y ACIDAS QUE SIMULAN LOS AMBIENTES
ELECTROLITICOS DE LOS MICROPOROS DEL
HORMIGÓN EN EL PERIODO DE
PROPAGACIÓN.**

Si buscas resultados distintos, no hagas siempre lo mismo.

Albert Einstein



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5. EFECTO DE LOS NITRITOS EN LA CORROSION DE ARMADURAS EN DISOLUCIONES NEUTRAS Y ACIDAS QUE SIMULAN LOS AMBIENTES ELECTROLITICOS DE LOS MICROPOROS DEL HORMIGÓN EN EL PERIODO DE PROPAGACIÓN.

RESUMEN

Los inhibidores en el hormigón se utilizan generalmente de forma efectiva en disoluciones neutras ó alcalinas, sin embargo, cuando existe corrosión por cloruros, hay una acidificación local y por lo tanto es necesario estudiar el efecto de los inhibidores en valores de pH ácido. Las mediciones de los niveles de corrosión se han llevado a cabo sobre armaduras en disoluciones que simulan ambientes electrolíticos a base de cloruros en los microporos del acero embebido en el hormigón en el período de propagación. Se ha estudiado el efecto del Nitrito de sodio como inhibidor de la corrosión cuando se añade en las mencionadas disoluciones. Las disoluciones consideradas consistían en cloruro de sodio para condiciones neutras y cloruro de hierro (II) con diferentes concentraciones para condiciones ácidas. Este es el compuesto soluble que se produce durante la corrosión del acero como resultado del ataque de cloruros. Se presenta la comparación de los resultados obtenidos mediante la aplicación de la técnica de la Resistencia de Polarización (R_p) con las pérdidas de peso determinadas por gravimetría. Además también se presentan los resultados de la espectroscopia de impedancia electroquímica. No se ha observado una mejora significativa en el uso de los nitritos como agente inhibidor en estos sistemas. La corrosión parece estar relacionada con la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ en tres regiones diferentes de pH identificadas desde valores ácidos a valores alcalinos.

5.1. INTRODUCCION

Las armaduras del hormigón armado están pasivadas debido a la naturaleza alcalina de las disoluciones intersticiales (componentes) del hormigón [Treadway, K.W.J. (1982)]. El inicio de la corrosión aparece cuando se neutraliza la alcalinidad [Kaesche, H. (1965); Gorjov, E., Vennesland, O. (1976)]. Una de las causas del inicio del ataque es la penetración de los iones cloruro a través de los poros interconectados en el recubrimiento [Hoar, T.P. (1967); Gorda, V.K. (1970); Janik-Czachor, M., Szummer, A. (1975)]. Estos iones necesitan una cierta concentración crítica para inducir a la corrosión. Este umbral depende de varios factores, uno de los cuales puede ser la naturaleza del catión que le acompaña [Andrade, M.C. (1986)]. Una vez que los cloruros han despasivado localmente la superficie de la armadura, se observa normalmente corrosión por picadura. El mecanismo de corrosión por picadura implica una progresiva acidificación de la disolución dentro de las picaduras debido al incremento de la presencia de Fe^{2+} , que al hidrolizarse, provoca la disminución del pH, y por lo tanto el incremento del nivel de corrosión.

En trabajos previos [Garcés, P., Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005)] se ha estudiado la corrosión de las armaduras introducidas en disoluciones que simulan los poros del hormigón durante una progresiva acidificación debido a la presencia de cantidades en aumento de $FeCl_2$ generado por la corrosión activa o debido a la presencia de NaCl (agua del mar). La disolución de los poros de hormigón es básicamente una disolución saturada de $Ca(OH)_2$. Estas disoluciones básicas son primeramente neutralizadas en la superficie del acero durante la corrosión activa y terminan alcanzándose un valor del pH ácido debido a la generación de iones Fe^{+2} . En general, pueden identificarse tres regiones en la comparación de la Intensidad de corrosión I_{corr} con los diagramas de pH que se identifican:

- a) Regiones ácidas, extendidas desde un pH 0 hasta un pH 4,5-5;
- b) Regiones neutras extendidas desde un pH 4,5-5 hasta 9-9,5;
- c) Regiones básicas desde valores del pH a partir de 9- 9,5.

La tendencia general es como una función sigmoidea del valor del pH. En las regiones ácidas la I_{corr} decrece bruscamente cuando el pH aumenta. En las regiones neutras, la I_{corr} se hace casi independiente de los valores del pH, y en las regiones básicas, la I_{corr} otra vez decrece al ir aumentando los valores de pH. Esta tendencia es con carácter general, sin embargo para casos particulares depende de otras variables como son: concentración de oxígeno, tipo de aniones, estado del electrolito, temperatura, tipo de acero, etc.

Es sobradamente conocido el efecto inhibitor de los nitritos en el nivel de corrosión de las armaduras del hormigón armado [Ngala, V.T. (2000); Batis, G., Kouloumbi, N., Katsiamboulas, A. (1996)]. Los nitritos han mostrado una perfecta compatibilidad con el hormigón y su relativo bajo precio, así como su eficacia en hormigones contaminados con cloruros [Gaidis, J.M., Rosenberg, A.M. (1984); Lundquist, J.T., Rosenberg, A.M., Gaidis, J.M. (1979); Sideris, K.K., Savva, A.E. (2005)] y carbonatados [Anstice, D.J. (2005)], pero hasta ahora, nunca ha sido estudiado el comportamiento de los nitritos en ambientes de picadura ácida, y por lo tanto, su eficiencia para reducir los niveles de corrosión una vez que la corrosión se está desarrollando plenamente debido al ataque de los iones Cl^- .

Las disoluciones del presente artículo se prepararon con y sin nitritos, simulando las condiciones que se dan en una picadura ó punto localizado generado por ataque de cloruros. Los resultados fueron analizados de diferentes maneras a fin de alcanzar una mejor comprensión del papel de los nitritos y de la relación $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$ sobre el umbral de despasivación y sobre los aspectos cinéticos del proceso de corrosión en el sistema metal/electrolito. Se han utilizado como técnicas de medición la Resistencia de polarización y la Espectroscopia de impedancia electroquímica [Andrade, M.C., González, J.A. (1978); Whitman, G.W., Russell, R.P. (1923); Evans, U.R. (1948); Kedman, M., Matos, O.R., Takenouti, H. (1981)].

5.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.

5.2.1. MATERIALES Y DISOLUCIONES.

Para los experimentos se utilizaron barras de acero corrugado. La composición del acero se ofrece en la **tabla IV.1**. El área expuesta de las barras fue de 10,84 cm². Previo al inicio del experimento las barras se limpiaron en una disolución de [H Cl]/[H₂ O] 1:1 con hexametiltetraamina, lijadas con papel lija y desengrasadas con acetona. La cinta adhesiva se utilizó para limitar el área activa.

La célula de corrosión mostrada en la **figura IV.2.**, es similar a la utilizada en estudios previos [Andrade, M.C., González, J.A. (1978)]. Se introducen en cada célula dos electrodos de acero idénticos y un electrodo auxiliar de grafito. La I_{corr} presentada es el valor medio de los valores de I_{corr} registrados en las dos barras introducidas en la célula.

Se prepararon una gama de disoluciones que simulan la evolución de la disolución en los poros en el proceso de una picadura de corrosión. La **tabla V.1** muestra las disoluciones estudiadas. Se aporta la composición química inicial, así como los valores del pH inicial y la conductividad de las diferentes disoluciones preparadas. Las disoluciones estudiadas han sido: NaCl 0,5M (simulando la concentración de agua marina, con pH neutro) considerando que la disolución alrededor de las partículas de la armadura alcanzará la composición del agua marina a largo plazo, y disoluciones de FeCl₂ (cloruro de hierro II) de concentraciones 0,02 M, 0,2 M y 2 M simulando los ambientes de picadura producidos por disoluciones de cloruro. Se prepararon cuatro casos de estas disoluciones:

- a) sin nitritos
- b) con NaNO₂ 0,1M
- c) con NaNO₂ 0,5M
- d) con NaNO₂ 0,1M durante una semana y entonces se añade NaNO₂ hasta alcanzar una concentración 0,5M.

La conductividad y el pH se midió al principio y al final de cada ensayo. Para medir el pH se utilizó un pHmetro microprocesador analizador de iones modelo Crison 2002 y un electrodo combinado para rangos de pH entre 0-14. Las medidas de conductividad fueron tomadas con un conductímetro modelo Crison 525.

Tabla V.1. Características de las disoluciones.

Disolución Nº.	NaCl (M)	FeCl ₂ (M)	NaNO ₂ (M)	Inicial pH	Final Λ (mS/cm)	Media I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
1	0.5	-	-	6.32	-	19.9
2	0.5	-	0.1	6.38	54.00	8.6
3	0.5	-	0.5	-	79.10	27.1
4*	0.5	-	0.5	-	82.40	26.3
5	-	0.02	-	5.30	-	22.2
6	-	0.02	0.1	3.95	10.65	6.7
7	-	0.02	0.5	-	42.10	23.0
8*	-	0.02	0.5	-	43.70	24.8
9	-	0.2	-	4.41	-	73.1
10	-	0.2	0.1	2.11	30.30	89.0
11	-	0.2	0.5	-	45.80	200.6
12*	-	0.2	0.5	-	45.50	85.9
13	-	2	-	2.81	-	151.0
14	-	2	0.1	1.46	133.10	211.0
15	-	2	0.5	-	139.20	268.2
16*	-	2	0.5	-	144.30	348.4

* NaNO₂ 0.1 M durante una semana y después se añade NaNO₂ hasta alcanzar una concentración 0,5 M

5.2.2. TECNICAS DE MEDIDA.

La técnica electroquímica utilizada para medir la velocidad de corrosión fue el método de la resistencia de polarización (R_p), tal y como se ha estudiado en la fase experimental [Tödt, F. (1991); Stern, M., Roth, R.M. (1957); Barnartt, S. (1971); Royuela, J.J. (1985)].

La R_p es la pendiente de la curva de polarización alrededor del potencial de corrosión: $R_p = \Delta E / \Delta I$ cuando $\Delta E \rightarrow 0$. El valor de R_p está relacionado con I_{corr} por medio de una constante, denominada B por Stern [Stern, M., Roth, R.M. (1957)].

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

La constante B está referida a la constante de Tafel β_a y β_c por la ecuación:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

Está establecido por Stern [Stern, M., Roth, R.M. (1957)] que cuando se usa un valor de B medio de 26 mV, el máximo error de I_{corr} es de factor 2. Para el caso de armaduras en el hormigón, el valor de B = 26 mV [Ma, H.Y., Cheng, X.L., Cheng, S.H., Li, G.K., Chen, X., Lei, S.B., Yang, H.K. (1998); Andrade, M.C., Alonso, C. (1996)] se utiliza para un estado activo de la corrosión, mientras que B = 52 mV es más apropiado para el acero pasivado.

Se midió la R_p y el potencial de corrosión, E_{corr} , durante el tiempo del experimento. Los resultados presentados son el promedio de las dos barras idénticas utilizadas en la misma célula. A fin de validar los resultados de la I_{corr} electroquímica obtenidos a través de las medidas de la R_p , se compararon por medio de la Ley de Faraday a las pérdidas gravimétricas en las mismas armaduras.

En los resultados obtenidos, la I_{corr} media también se utilizó como indicador de la velocidad de corrosión. Los valores fueron obtenidos dividiendo el área de las gráficas de I_{corr} (por integración de las curvas I_{corr} -tiempo) por la duración del tiempo expresado en días. La cantidad, medias de I_{corr} expresado en $\mu A/cm^2$, representa el valor promedio de la I_{corr} en el período de estudio.

Las medidas de impedancia también se estudiaron por medio de un analizador de frecuencias Autolab. Las frecuencias fueron escaneadas con barridos desde 1mHz hasta 1 MHz. Los datos de la impedancia fueron constatados usando la función de impedancia Z , definida en la ecuación (3) que se corresponde con el sencillo circuito de Randles [Randles, J.E.B. (1947)]

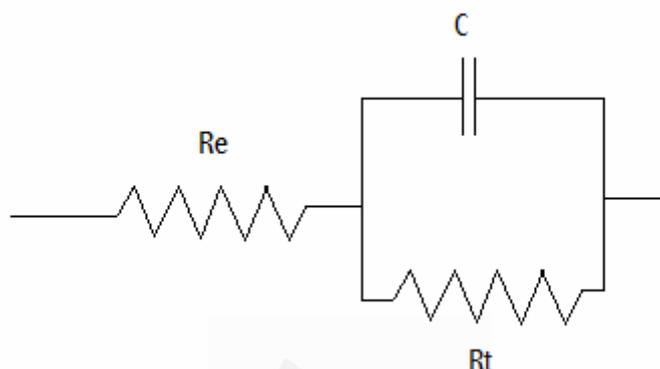


Figura V.1.. Esquema del circuito de Randles.

$$Z = R_e + \frac{R_T}{1 + j\omega C R_T} \quad (3)$$

donde R_e es la Resistencia del electrolito, C es la capacitancia del electrodo, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), j es la unidad de los números complejos $(-1)^{1/2}$, y R_T es la resistencia de transferencia asumida para ser equivalente a la Resistencia de Polarización, R_p , obtenida a través de la técnica DC previamente mencionada (a condición de que la amplitud $\pm E$ alcance su punto máximo dentro de pequeñas variaciones).

5.3. RESULTADOS.

La **figura V.2** muestra los valores iniciales del pH de las disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{2+} y NO_2^- . Puede observarse en esta figura que el incremento de la concentración de Fe^{2+} produce una importante disminución en el pH, debido al proceso siguiente:



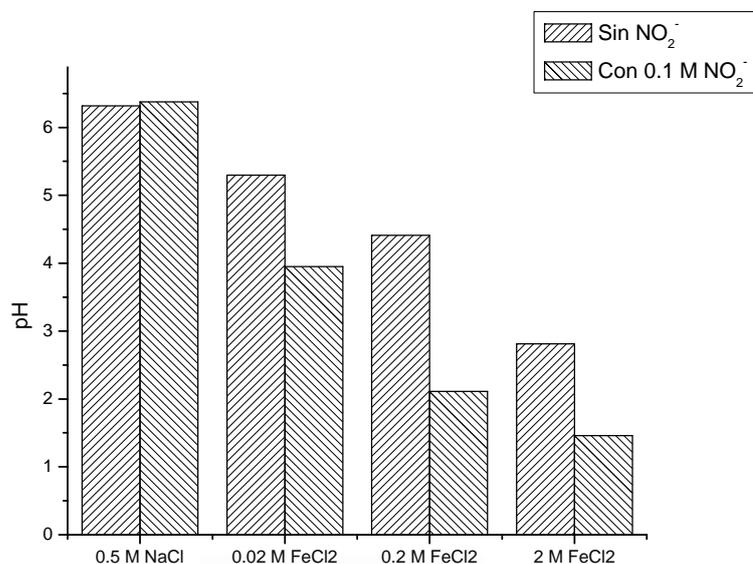


Figura V.2. Valores iniciales de pH en disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{+2} y NO_2^-

La adición de NO_2^- produce una disminución adicional del pH en todas las disoluciones, excepto para la disolución sin Fe^{2+} .

5.3.1. EVOLUCIÓN DEL NIVEL DE CORROSIÓN I_{corr} .

En las **figuras V.3. – V.7**, se representa la evolución de la I_{corr} y E_{corr} con el tiempo para las disoluciones 1-3, 5-7, 9-11 y 13-15 respectivamente (mirar **tabla V.1**). Cada uno de los puntos representa la media de los valores registrados en los dos electrodos (se han estudiado dos barras al mismo tiempo y en la misma célula). La zona rayada representa el límite entre la corrosión activa ($I_{\text{corr}} > 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y la despreciable ($I_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), como se ha justificado en artículos previos [Andrade, M.C., González, J.A. (1978)]. Las intensidades de corrosión registradas se desarrollan con el tiempo de tal manera que la tendencia general es permanecer relativamente estable a los treinta días del comienzo de la experiencia.

En la **figura V.3** se representa la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución NaCl 0,5 M sin nitritos, y con 0,1 M y 0,5 M de NaNO_2 . Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin

nitritos, $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración $0,1 \text{ M}$ de nitritos y $3,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración $0,5 \text{ M}$ de nitritos. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $34 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Con respecto a la evolución de E_{corr} , los valores iniciales fueron -569 mV para la disolución sin nitritos, -168 mV con concentración $0,1 \text{ M}$ de nitritos y -4 mV para la disolución con concentración $0,5 \text{ M}$ de nitritos. Los valores finales de la E_{corr} obtenidos para las disoluciones fueron -636 mV , -381 mV y -354 mV , respectivamente.

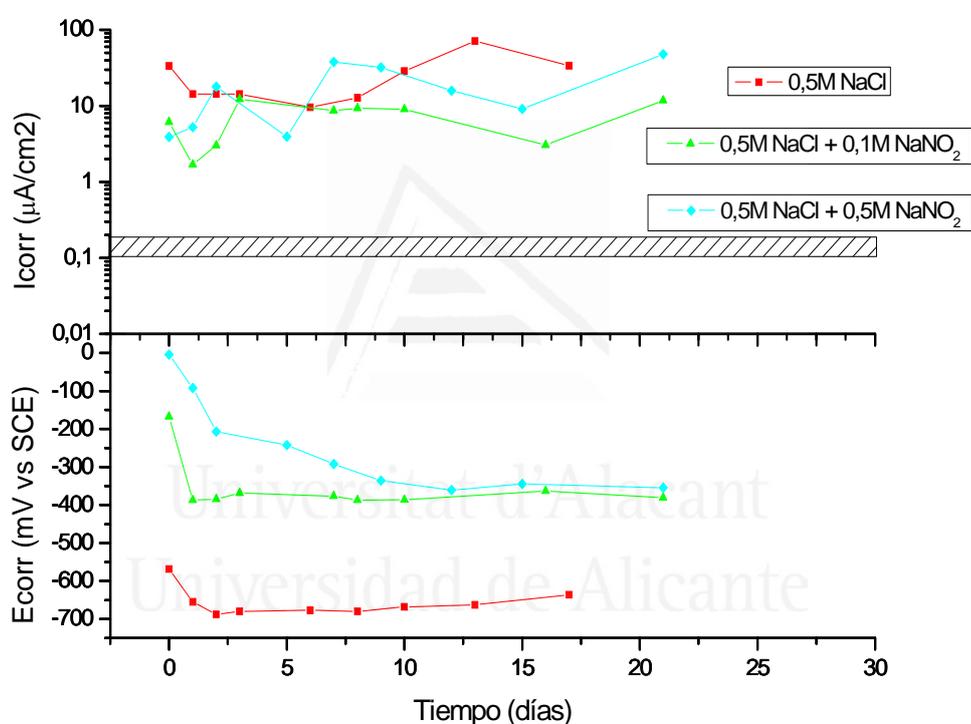


Figura V.3. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución de NaCl $0,5 \text{ M}$ con diferentes concentraciones de nitrito

Se puede observar que la adición de nitritos produce una reducción en el nivel de corrosión al principio que no se mantiene después de unos días de inmersión. El incremento de la concentración de inhibidor no implica una mejora del efecto inhibidor, sino todo lo contrario. Por otra parte la presencia de nitritos produce un desplazamiento de la E_{corr} hacia valores más nobles respecto de la disolución sin nitritos, pero este significativo desplazamiento no afecta tanto al nivel de corrosión del acero, y por tanto el valor de E_{corr} por sí mismo no es representativo del efecto inhibidor.

En la **figura V.4** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución FeCl_2 0,02 M sin nitritos, y con 0,1 M y 0,5 M de NaNO_2 . Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin nitritos, $31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 0,1 M de nitritos y $187 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 0,5 M de nitritos. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $44 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Se aprecia de nuevo que la adición de pequeñas cantidades de nitritos disminuye el nivel de corrosión, sin embargo un posterior aumento de la concentración de nitritos produce un importante aumento del valor de I_{corr} , incluso mayores que para los registrados en las disoluciones sin nitritos. En cuanto al potencial de corrosión el comportamiento observado es el mismo, a mayor concentración de nitritos, los valores obtenidos de E_{corr} son más positivos.

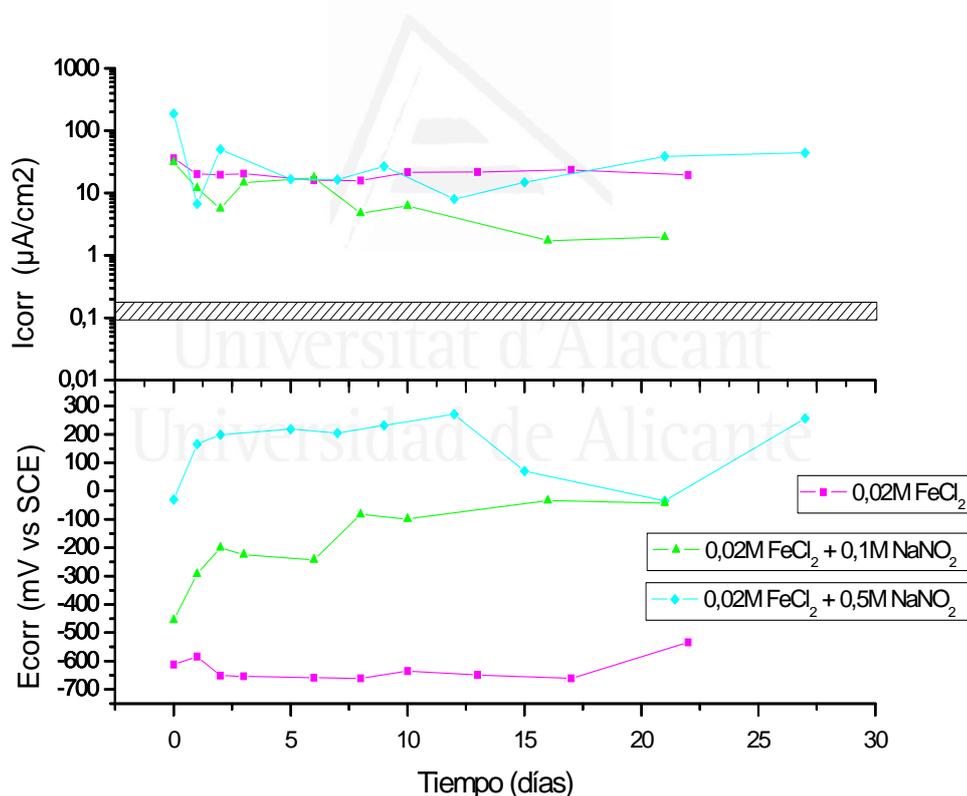


Figura V.4. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución FeCl_2 0,02 M con diferentes concentraciones de nitrito.

En la **figura V.5** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución FeCl_2 0,2 M sin nitritos, y con 0,1 M y 0,5 M de NaNO_2 . Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $69 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin nitritos, $1340 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 0,1 M de nitritos y $167 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 0,5 M de nitritos. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. En este caso se observó que el efecto del nitrito es despreciable en el nivel de corrosión. Por otra parte hay que considerar que no sólo existe una elevada cantidad de ión cloruro sino también la mayor presencia de protones H^+ que tiene lugar en estas disoluciones debido a la alta concentración de Fe^{+2} que produce la hidrólisis de la molécula de agua para producir $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ver tabla V.1 y figura V.2).

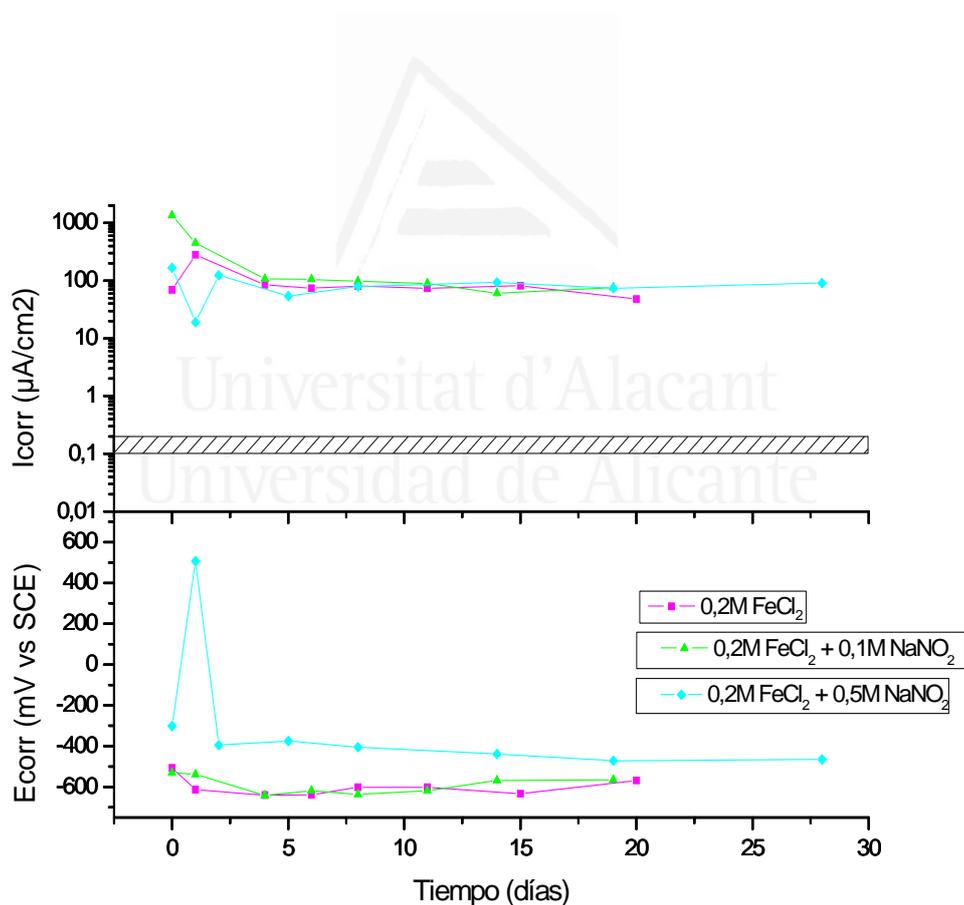


Figura V.5. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución FeCl_2 0,2 M con diferentes concentraciones de nitrito.

Finalmente en la **figura V.6** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 2 M FeCl_2 2 M sin nitritos, y con 0,1 M y 0,5 M de NaNO_2 . Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $225 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin nitritos, $1226 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 0,1 M de nitritos y $874 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 0,5 M de nitritos. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $281 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $337 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. El comportamiento obtenido para estos aceros es el mismo que el previamente observado para la disolución FeCl_2 0,2 M.

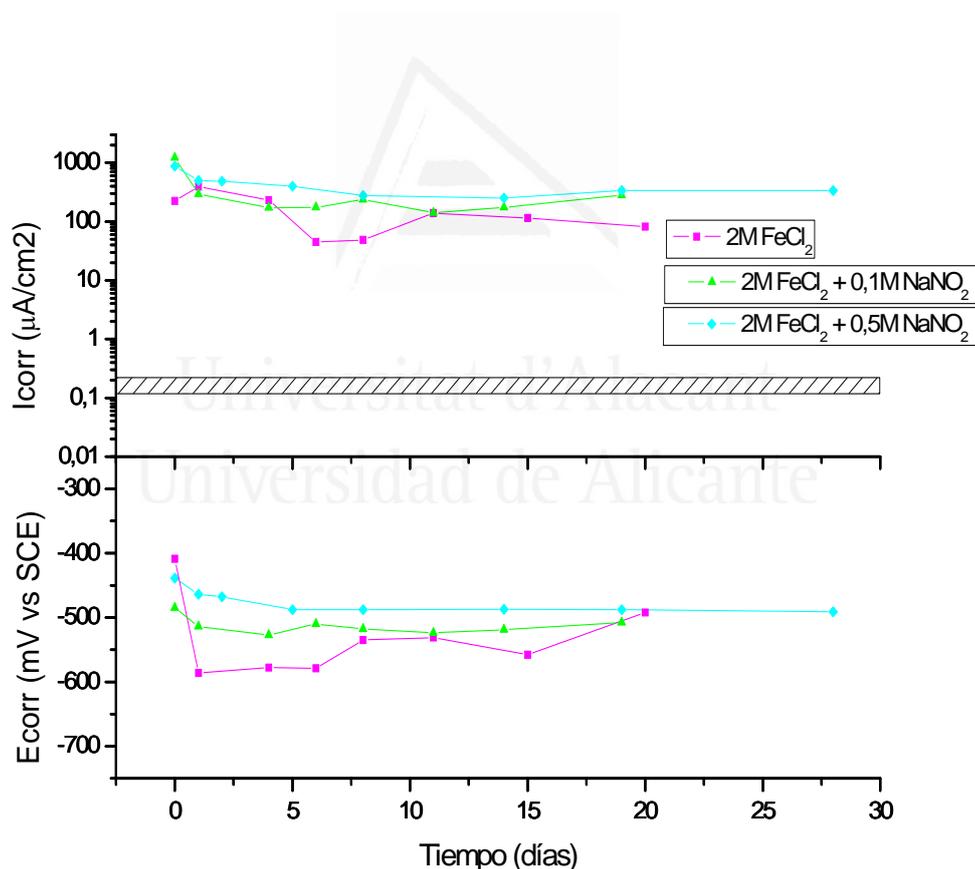


Figura V.6. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución FeCl_2 2 M con diferentes concentraciones de nitrito.

En la **figura V.7**, la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de aceros sumergidos en disolución de NaCl y diferentes concentraciones de $FeCl_2$. En este caso se representaron la I_{corr} y E_{corr} durante 25 días. Después se añadió nitrato de sodio hasta una concentración 0,1 M y 10 días después se incrementó hasta 0,5 M, mientras se registraban las I_{corr} y E_{corr} . En una segunda fase, la adición de nitrato 0,1 M produce una leve disminución de I_{corr} en los aceros sumergidos en 0,5 M NaCl y 0,02 M $FeCl_2$. El fuerte efecto de esta adición se observa en E_{corr} , justo después de la incorporación del nitrato, pero el potencial de corrosión disminuye pocos días después. En la tercera fase, el aumento de nitrato hasta 0,5 M no afecta a los valores de I_{corr} en ninguna de las disoluciones. En los aceros sumergidos en disoluciones 0,2 M y 2 M de $FeCl_2$ no se aprecia ningún cambio en la I_{corr} y E_{corr} con ninguna de las adiciones de nitrato.

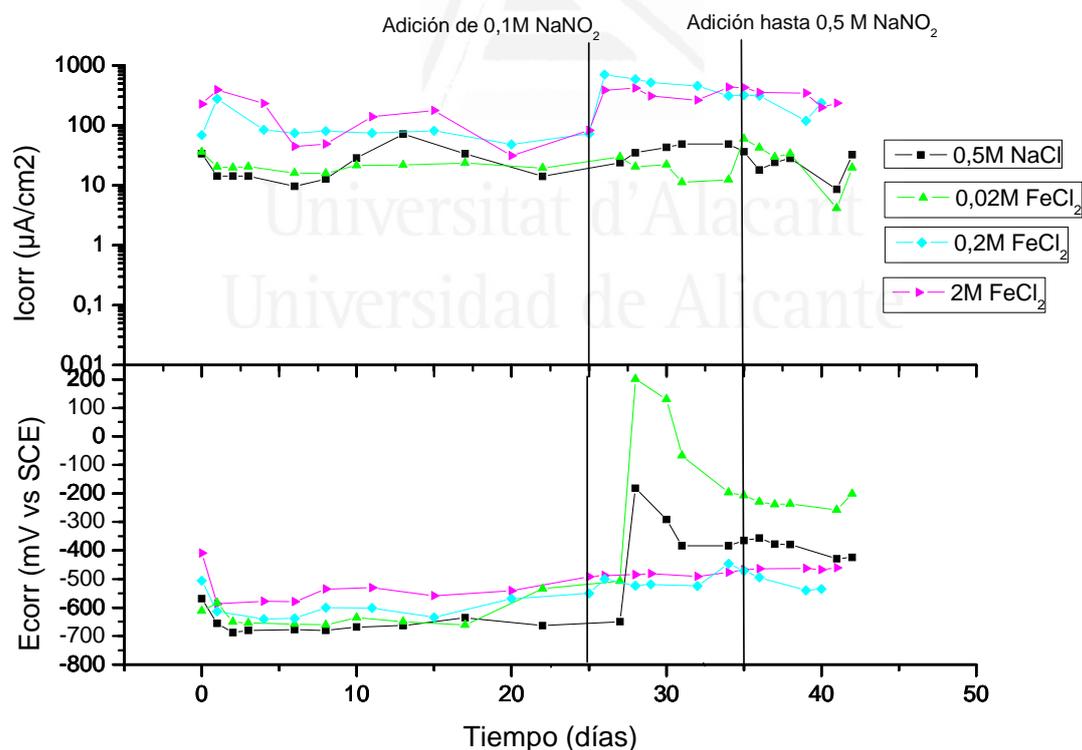


Figura V.7. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en ClNa y disoluciones de $FeCl_2$ cuando añadimos diferentes concentraciones de nitrato.

Las **figuras V.8. y V.9.** representan los valores medios y finales de la I_{corr} para las diferentes concentraciones de Fe^{+2} y NO_2^- respectivamente. Se puede observar que el incremento en la concentración de Fe^{+2} produce un aumento en ambos parámetros. Además puede ser relevante que existe diferentes efectos de NO_2^- sobre el proceso de corrosión dependiendo de su concentración y de la concentración de Fe^{+2}

- Las disoluciones con 0 y 0,02 M de Fe^{+2} la baja concentración de NO_2^- (0,1M) produce reducción de la corrosión. Altas concentraciones de NO_2^- (0,5M) no disminuye el nivel de corrosión de las armaduras significativamente.
- Las disoluciones con 0,2 y 2M Fe^{+2} los valores medio y final de la I_{corr} aumentan para cualquier concentración de NO_2^- , y aumentan con el incremento de concentración de NO_2^- .

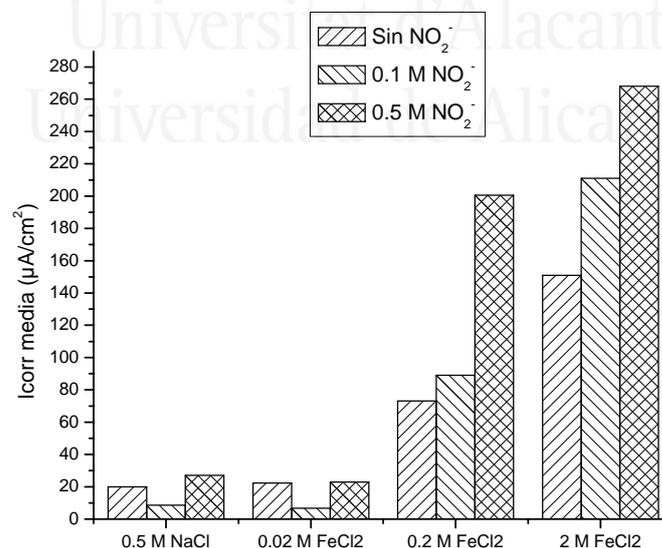


Figura V.8. Valores medios de I_{corr} para las diferentes disoluciones y concentraciones de NO_2^-

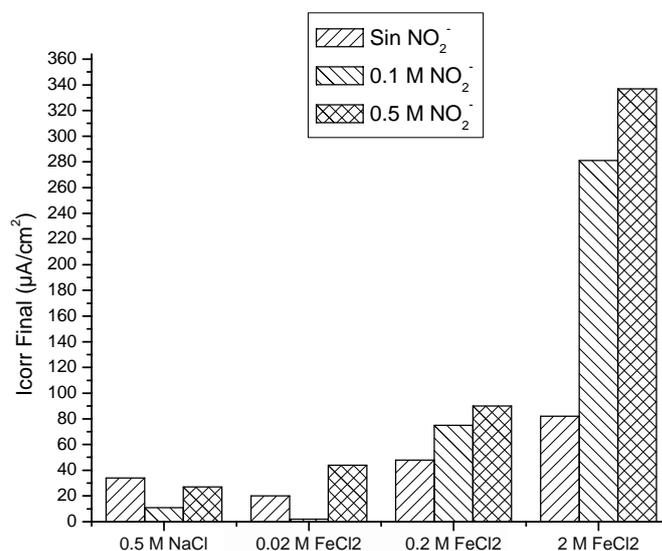


Figura V.9. Valores finales de I_{corr} para las diferentes disoluciones y concentraciones de NO_2^- .

5.3.2. PÉRDIDAS DE MASA GRAVIMÉTRICA

En la **figura V.10** se presenta la pérdida de masa electroquímica, calculada por medio de la Ley de Faraday, comparada con la pérdida de masa gravimétrica. Puede observarse que casi todos los puntos están dentro del factor de error aceptado 2. Por lo tanto el valor de B asumido (26 mV) puede ser considerado como suficientemente correcto. Sólo pocos puntos están fuera de la región aceptable. No existe una explicación razonable de la discrepancia y por tanto se atribuye a un posible error experimental (posiblemente en la determinación gravimétrica).

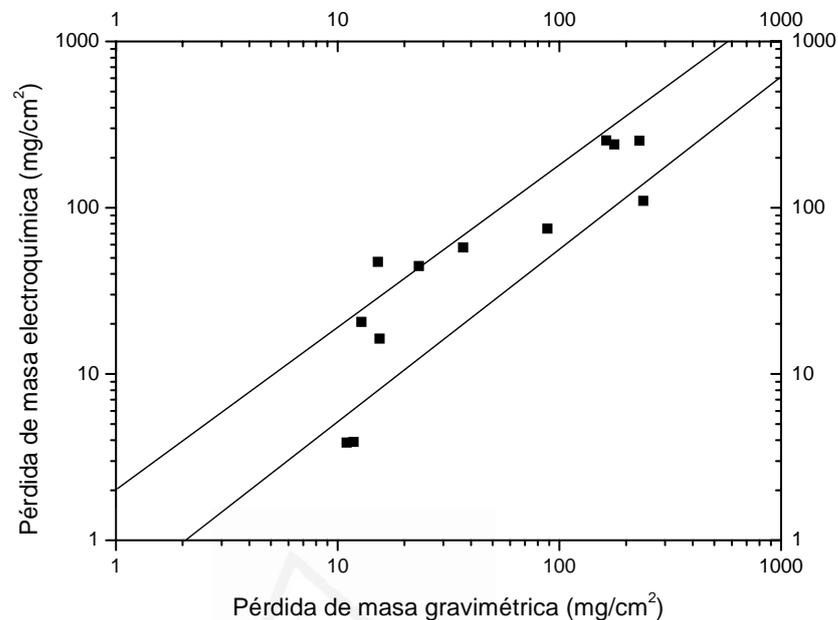


Figura V.10. Comparación entre la pérdida de masa electroquímica (calculada mediante la Ley de Faraday) y la pérdida de masa gravimétrica.

5.3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Las **figuras 11-14** muestran los diagramas de Nyquist y Bode de armaduras de acero introducidas en disoluciones que contienen 0,5M NaCl, 0,02M Fe^{+2} , 0,2M Fe^{+2} y 2M Fe^{+2} respectivamente. Estos gráficos fueron usados para calcular R_T (resistencia que ofrecen los electrodos) y la capacitancia para cada uno de los sistemas, considerando que éstos se comportan como el circuito de Randles.

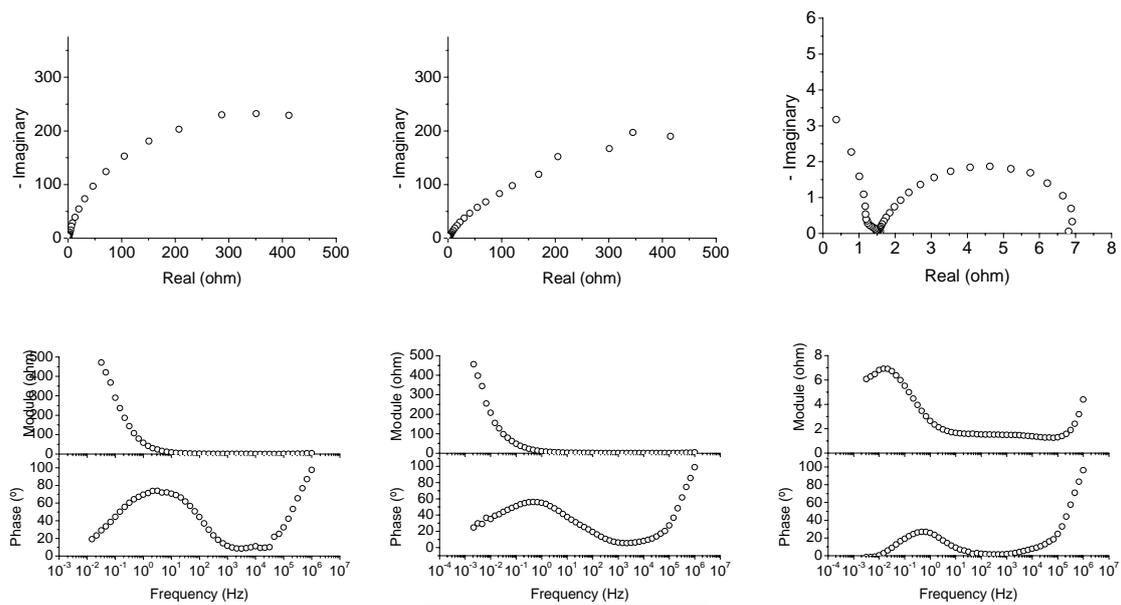


Figura V.11. Diagramas de Nyquist y Bode de barras de acero introducidas en disoluciones que contienen 0,5M NaCl y: (izquierda) 0M NaNO₂, (centro) 0,1M NaNO₂ y (derecha) 0,5M NaNO₂.

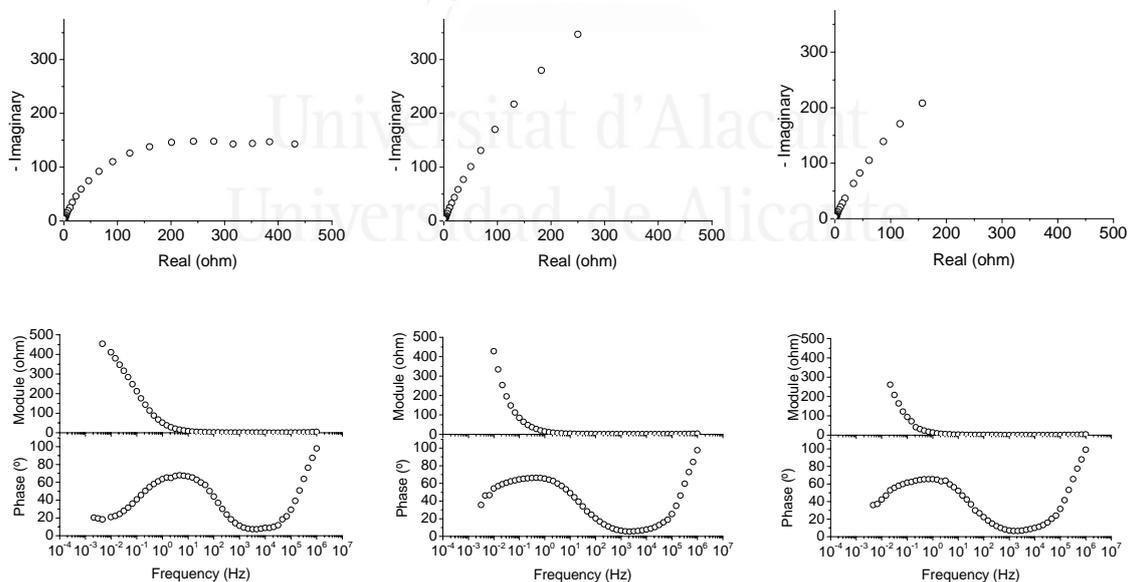


Figura V.12. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 0,02M FeCl₂, y: (izquierda) 0M NaNO₂, (centro) 0,1M NaNO₂ y (derecha) 0,5M NaNO₂.

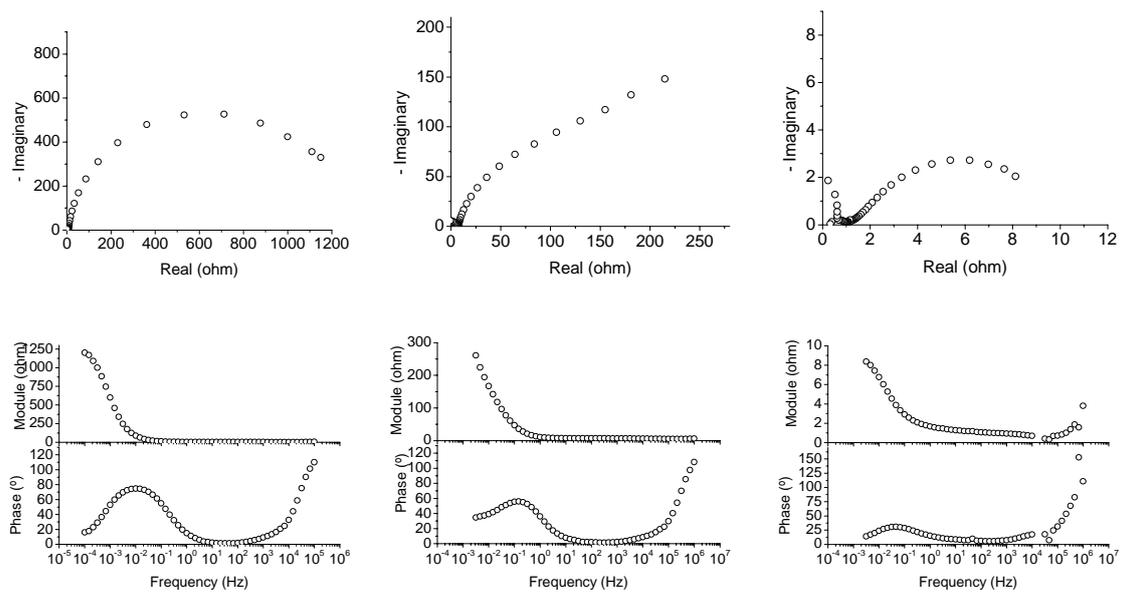


Figura V.13. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 0,2M FeCl₂, y: (izquierda) 0M NaNO₂, (centro) 0,1M NaNO₂ y (derecha) 0,5M NaNO₂.

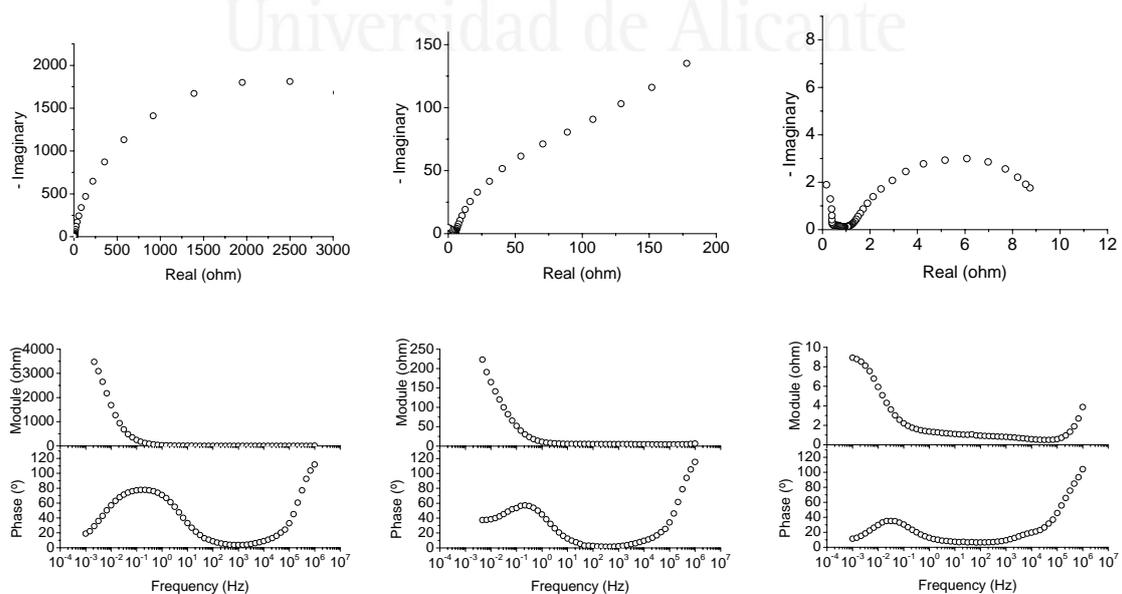


Figura V.14. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 2M FeCl₂, y: (izquierda) 0M NaNO₂, (centro) 0,1M NaNO₂ y (derecha) 0,5M NaNO₂.

Los resultados obtenidos de la I_{corr} media, a partir del método de la resistencia de polarización se transformaban en los valores de R_p para compararlos con los de R_T obtenidos con el método de la espectroscopia de la impedancia electroquímica (figura V.15). Puede observarse que aunque la concordancia entre ambas pruebas no es completa, hay un gran parecido entre ellas.

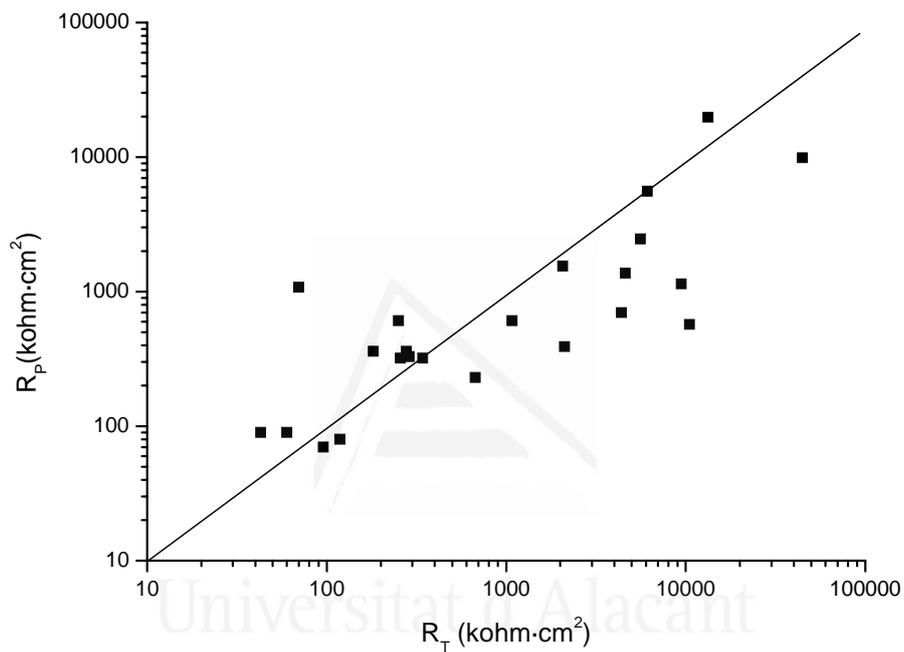


Figura V.15. Comparación entre R_p (resistencia de polarización) y R_T (por espectroscopia de impedancia electroquímica)

En lo que concierne a los valores de la capacitancia, la **figura V.16.** muestra el logaritmo de la capacitancia para todas las disoluciones. Para los sistemas con 0,5M de NaNO_2 se observó una mayor capacitancia que para las disoluciones sin nitritos y 0,1M de NaNO_2 .

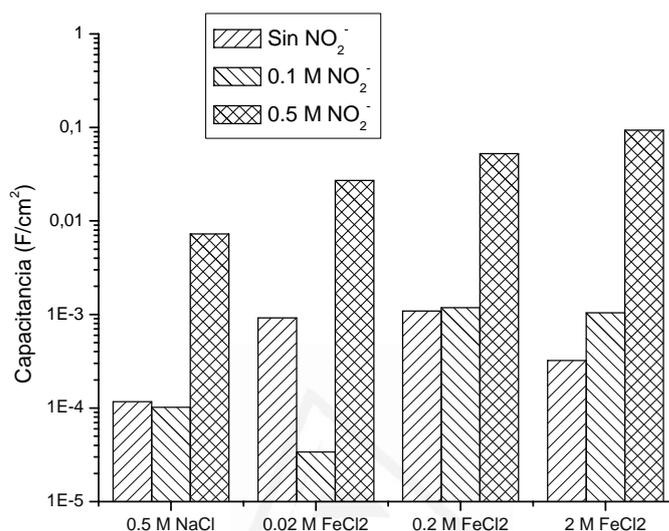


Figura V.16. Influencia de la concentración de Fe^{+2} sobre la capacitancia de la doble capa en la interfase entre los electrodos y la disolución.

5.4. DISCUSIÓN.

5.4.1 TÉCNICAS DE MEDIDA.

El nivel de corrosión que presentan las armaduras en la presente investigación sigue la tendencia de otras composiciones de acero [Keddman, M., Matoos, O.R., Takenouti, H. (1981); Royuela, J.J. (1985)]. En el presente estudio se encontró una relativa buena coincidencia entre R_T obtenida en las mediciones AC, con la R_p medida en DC y con las pérdidas gravimétricas.

La investigación de las razones particulares de la existencia de estas capacitancias (F/cm^2) está más allá del alcance del presente trabajo aunque puede ser debido a la utilización de un sólo circuito para el modelo de Nyquist representado cuando otros autores [[Keddman, M., Matoos, O.R., Takenouti, H. (1981)] utilizan dos circuitos Randles.

5.4.2. INFLUENCIA DEL pH EN EL NIVEL DE CORROSIÓN.

La relación entre los valores de la I_{corr} media sobre el pH inicial de las disoluciones se muestra en la figura 18. La figura 18 también representa los valores obtenidos en trabajos previos en un amplio rango de pH [Garcés, P, Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005); Whitman, G.W., Russell, R.P. (1923); Raharinaivo, A., Genim, J.M. (1986)].

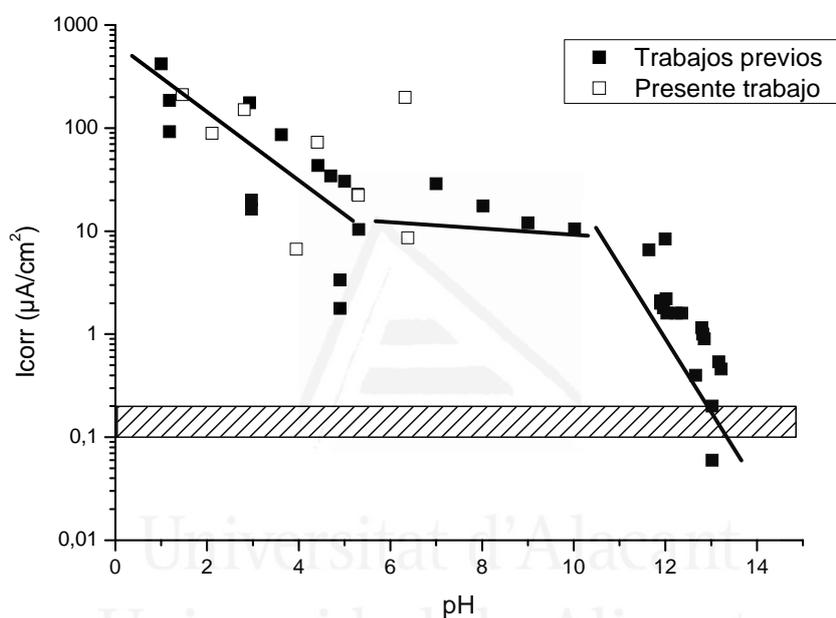


Figura V.17. Influencia del pH en el nivel de corrosión. (artículo publicado [Garcés, P, Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005), Whitman, G.W., Russell, R.P. (1923)]).

En estos trabajos previos se distinguen tres zonas principales. Los datos presentados aquí en regiones ácidas y neutras muestran bastante coincidencia con los datos aportados en dichos trabajo. Esta observación está de acuerdo con los resultados obtenidos en relación al nulo efecto inhibitor observado una vez que la corrosión estaba en el período de propagación, o sea, una vez que la corrosión se había iniciado.

En la región ácida ($\text{pH} < 5$), la corrosión se desarrolla simultáneamente con la evolución de gas (H_2) y la intensidad de corrosión aumenta conforme los valores de pH disminuyen. Esto se atribuye a varios efectos: a) Mayor concentración de H^+ , b) El importante efecto de la evolución del gas que facilita la eliminación de los productos de corrosión de la superficie metálica y c) la presencia de oxígeno, que también aumenta la intensidad de corrosión como dos procesos catódicos que parecen ocurrir (reducción de oxígeno y H^+). En estos medios, pH por debajo de 5, se establece la siguiente relación entre los valores de I_{corr} y el pH:

- Para pH por debajo de 5:

$$\log I_{\text{corr}} = -0.3576 \text{pH} + 2.7719$$

En las regiones neutras (pH entre 5 y 9,5) el nivel de corrosión no disminuye mucho con el aumento del valor del pH. Permanece más o menos constante. Informa que el proceso en conjunto es el resultado de dos situaciones: (a) el proceso de corrosión produce iones Fe^{+2} capaces, por hidrólisis del agua, de liberar protones y (b) la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que se forma al reducirse el área efectiva que sufre por la corrosión. El resultado es un cierto efecto amortiguador de la corrosión por lo que permanece bastante constante en este rango de pH. La relación que se encontró entre I_{corr} y los valores de pH entre 5 y 9,5 :

- Para pH entre 5 y 9.5:

$$\log I_{\text{corr}} = -0.0457 \text{pH} + 1.6509$$

Se pudo encontrar una correlación adicional en la región básica (artículos publicados [Garcés, P, Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005); Whitman, G.W., Russell, R.P. (1923); Raharinaivo, A., Genim, J.M. (1986)]) para valores de pH por encima de 9,5. En este caso la figura 18 muestra una severa disminución del $\text{Log } I_{\text{corr}}$ cuando el pH disminuye debido a la pasivación de las barras de acero en un medio básico. La tendencia puede modelizarse con la siguiente ecuación:

- Para pH por encima de 9.5

$$\log I_{\text{corr}} = -0.5771 \text{pH} + 7.207$$

Sin embargo el conjunto de todo el rango de pH (0-14) puede encajarse en una ecuación polinómica como puede observarse en la figura 19 con la siguiente expresión:

- Para pH entre 0 y 14

$$\log I_{corr} = -0.0072pH^3 + 0.1436pH^2 - 0.9364pH + 3.2955$$

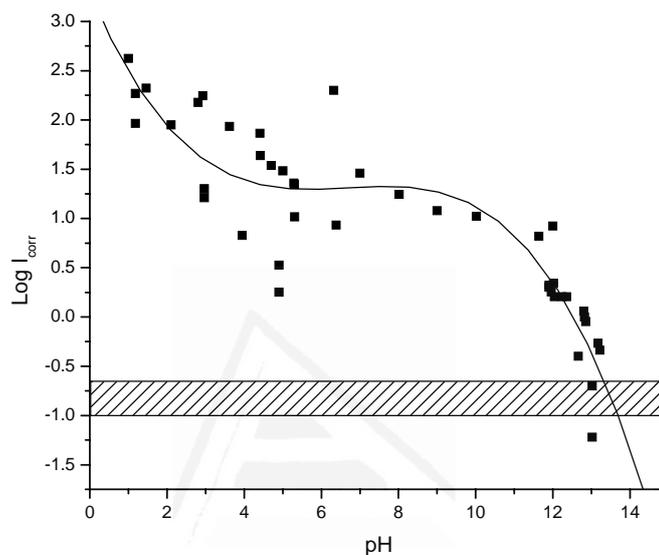


Figura V.18. Relación polinómica entre $\log I_{corr}$ y pH

5.4.3. RELACIÓN ENTRE EL NIVEL DE CORROSIÓN Y LA RELACIÓN $[Cl^-]/[OH^-]$

Cuando se presentan los valores de I_{corr} medios como una función de la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ pueden diferenciarse dos en vez de las tres regiones identificadas, como se representa en la figura 20. En las regiones ácidas y neutras, la I_{corr} media disminuye ligeramente cuando baja la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ hacia 10^2 . Sin embargo para valores de $[Cl^-]/[OH^-] < 10^2$ (pH alrededor de 9,5) se nota una marcada dependencia de la I_{corr} media con la relación $[Cl^-]/[OH^-]$, mostrando un fuerte carácter competitivo de ambos iones cuando el acero está cubierto por una capa pasivante. Se puede deducir entonces, dado que la armadura se encuentra en una región alcalina, y por tanto pasivada, que los valores de I_{corr} se incrementan uno ó dos grados de magnitud cuando la acidificación disminuye hacia valores de pH alrededor de 9,5 – 10. Para valores menores de pH, el progresivo incremento de I_{corr} es menos

sensible a la relación $[Cl^-]/[OH^-]$. Así que las siguientes ecuaciones pueden estar de acuerdo a estos parámetros:

- Relación $[Cl^-]/[OH^-]$ por debajo de 10^2 :

$$\log I_{corr} = 0.5187 \log \frac{[Cl^-]}{[OH^-]} - 0.4026$$

- Relación $[Cl^-]/[OH^-]$ por encima 10^2 :

$$\log I_{corr} = 0.1729 \log \frac{[Cl^-]}{[OH^-]} + 0.0862$$

Los resultados obtenidos en este trabajo apuntan a la tendencia observada en trabajos anteriores, indicando de nuevo, que una vez la corrosión se ha iniciado, la adición de nitritos a la disolución no afecta significativamente al proceso de corrosión.

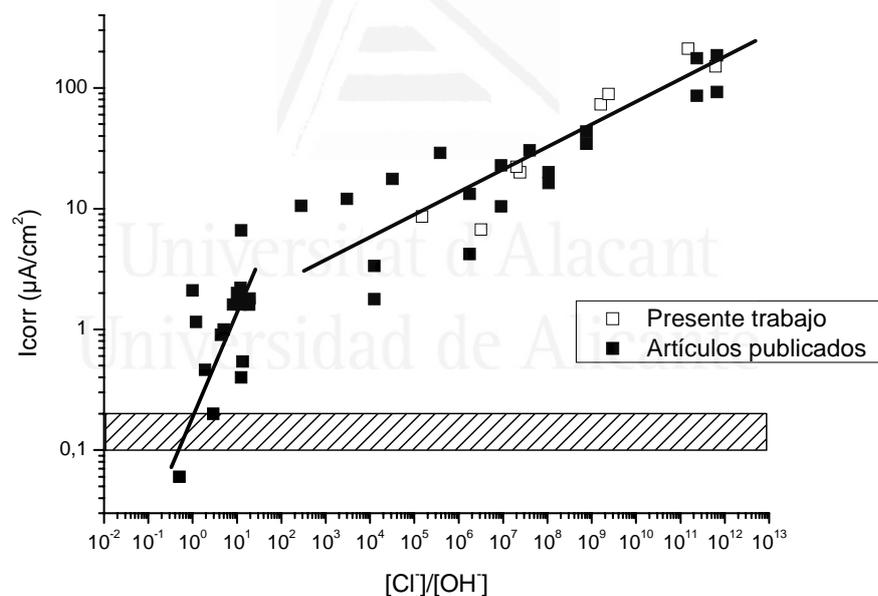


Figura V.19. Relación entre el nivel de corrosión y el cociente $[Cl^-]/[OH^-]$.(artículo [Garcés, P, Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005); Goñi, S., Andrade, M.C. (1990)])

5.4.4. EFECTO DE LOS NITRITOS.

Se ha observado que la presencia de nitritos en cantidades de hasta 0,1M produce una disminución en el nivel de corrosión del acero sólo en disoluciones con $[Fe^{+2}]$ hasta 0,02M. Estas disoluciones podrían relacionarse con un estado inicial del

proceso de corrosión por picadura. Podría apuntarse que allí donde existe una reducción del nivel de corrosión, el valor I_{corr} se mantiene en la zona activa de la corrosión, por tanto el proceso de corrosión no ha parado. La mayor adición de nitritos no proporciona un descenso en el nivel de corrosión del acero.

Si la concentración de Fe^{+2} es mayor a 0,02M (equivalente a largos períodos de propagación de las picaduras), la adición de cualquier cantidad de nitritos no reduce el nivel de corrosión del acero. Por el contrario se produce un incremento en el nivel de corrosión, lo que puede presentar la reducción del pH producido por la presencia de nitritos. El incremento adicional de la concentración de nitritos también produce el aumento del nivel de corrosión del acero. Por tanto si el área de corrosión en el acero debido a la presencia de cloruros es alta, los nitritos son ineficaces para reducir el proceso de corrosión, y puede ejercer un efecto negativo por aumentar el nivel de corrosión.

5.5. CONCLUSIONES

Puede demostrarse las siguientes conclusiones, basadas en la investigación que se ha realizado sobre disoluciones de $FeCl_2$ y $NaCl$, habiéndose utilizado para estudiar el comportamiento de las armaduras en disoluciones ácidas y neutras simulando la acidificación progresiva que se produce en las zonas en presencia de cloruros:

- La adición de $NaNO_2$ sólo ha mostrado un limitado efecto inhibitor en la corrosión del acero en el período de propagación cuando la concentración de cloruros y protones no es muy alta, o sea al principio del período de propagación.
- Además esto se observaba cuando la cantidad de $NaNO_2$ no era muy alta. Más adición de $NaNO_2$ no previene la corrosión, y puede incluso aumentar el nivel de corrosión del acero.
- Si el proceso de corrosión está muy desarrollado, con altas concentraciones de cloruro y de protones, ninguna adición de $NaNO_2$ puede reducir los niveles de corrosión.

Capítulo 6.
**INFLUENCIA DEL Ph EN EL EFECTO INHIBIDOR
DEL NaNO_2 EN LA CORROSIÓN DE LAS
ARMADURAS EN LA PRIMERA FASE DEL
PERÍODO DE PROPAGACION.**

La formulación de un problema, es más importante que su solución.

Albert Einstein



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6. INFLUENCIA DEL Ph EN EL EFECTO INHIBIDOR DEL NaNO₂ EN LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN LA PRIMERA FASE DEL PERÍODO DE PROPAGACION.

RESUMEN

Se han realizado medidas del nivel de corrosión de las armaduras en disoluciones que simulan ambientes electrolíticos de los microporos del hormigón con presencia de cloruros en la primera fase del período de propagación. Se ha observado un efecto inhibidor significativo debido a la presencia de NaNO₂ en estos sistemas, pero esta eficiencia disminuye conforme decrece el pH. La intensidad de corrosión parece estar relacionada con la proporción $[Cl^-]/[OH^-]$. Se han observado tres regiones de pH diferentes desde zonas ácidas a más alcalinas en términos de actividad de corrosión. Se ha obtenido una explicación del comportamiento de los nitritos de acuerdo con los diferentes pH. Se observa un posible proceso de la inhibición de la corrosión por efecto de los nitritos.

6.1. INTRODUCCION

En condiciones de servicio normales, la corrosión de armaduras en el hormigón se produce en una proporción muy baja debido al elevado pH que puede darse dentro del hormigón [Treadway, K.W.J. (1982)]. Sin embargo, varios procesos químicos pueden modificar el estado de pasivación de las armaduras mediante una disminución de los valores de pH en la disolución de los poros, interfase del acero con la pasta cementicia, conduciendo a un aumento del nivel de corrosión de las armaduras [Kaesche, H. (1965); Gorjov, E., Vennesland, O. (1976)]. El ataque producido por el ingreso de iones cloruro dentro del hormigón puede romper localmente la capa pasiva de óxido de la superficie de acero, cuando se alcanza una concentración suficiente de iones cloruro en la capa de recubrimiento [Hoar, T.P. (1967); Gorda, V.K. (1970); Janik-Czachor, M., Szummer, A. (1975), Alvarez, M.G., Galvele, J.R. (1994)]. La concentración crítica de cloruros necesaria para romper el estado de pasivación no es constante, sino que depende de varios factores, tales como el tipo de catión de la sal de cloruro. [Andrade, M.C. (1986)]. Cuando se produce un proceso de corrosión inducido por cloruros, la corrosión por picadura se desarrolla en la superficie de la armadura, produciéndose un fenómeno de corrosión local, a diferencia de un mecanismo de corrosión generalizado que se produce inducido por una corrosión por carbonatación de la capa de recubrimiento. Este proceso local de corrosión es especialmente dañino ya que una progresiva acidificación del entorno de la picadura, se produce debido al aumento de la concentración de Fe^{2+} , y por lo tanto el nivel de corrosión aumenta como consecuencia de la bajada del pH en la disolución formada dentro de la picadura de corrosión [Pourbaix, M., Electrochem,J. (1976)].

En investigaciones anteriores [Garcés, P., Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005)], se ha estudiado la acidificación progresiva producida dentro de las picaduras de corrosión durante la evolución del proceso de corrosión originado por cloruros. Como consecuencia de este tipo de mecanismo de corrosión, se ha establecido una relación entre el nivel de corrosión analizado y el pH. Cuando una cantidad suficiente de cloruros alcanza la superficie de la armadura, el ión Fe^{2+} se libera como consecuencia del proceso de oxidación. Esto conduce a una reducción del pH, que al principio presentaba valores superiores a 12. Por tanto, se pudo

observar un aumento en el nivel de corrosión, aumentando simultáneamente la concentración de Fe^{2+} y el proceso se autoacelera con una disminución continua de los valores de pH. La única excepción a esta tendencia se observó en valores cercanos a pH neutro, así que se pudo constatar que para valores de pH de 5 a 9, los niveles de corrosión permanecen casi constantes. Sin embargo, otros parámetros, como la concentración de oxígeno, el tipo de anión, condiciones del electrolito, temperatura, tipo de acero, etc. pueden modificar esta tendencia general.

Los nitritos han mostrado ser efectivos para reducir el nivel de corrosión en las armaduras del hormigón armado [Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrade, M.C., (2008), Ngala, V.T. (2000); Batis, G., Kouloumbi, N., Katsiamboulas, A. (1996)]. Su eficacia ha sido probada en procesos de corrosión inducidos por cloruros [Gaidis, J.M., Rosenberg, A.M. (1984); Lundquist, J.T., Rosenberg, A.M., Gaidis, J.M. (1979); Sideris, K.K., Savva, A.E. (2005)] y también por carbonatación [Anstice, D.J. (2005)]. Su popularidad como inhibidor de la corrosión procede de su compatibilidad con el hormigón y su relativo bajo precio, lo que origina la principal ventaja para ser utilizado. Sin embargo, hasta ahora el comportamiento del NaNO_2 y su eficacia para reducir los niveles de corrosión en el estado inicial del proceso de corrosión debido a la contaminación por cloruros en el hormigón, todavía no se ha estudiado.

En el presente artículo se prepararon varias disoluciones simulando las condiciones que se dan en la superficie del acero producidas por un ataque de cloruros durante el estado inicial del período de propagación de la corrosión. A partir de aquí, se estudió la influencia de la adición de varias cantidades de nitrito sobre la evolución de los niveles de corrosión. También se ha discutido sobre la influencia del pH resultante y la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ sobre la tendencia a la despasivación y los aspectos cinéticos de los procesos de corrosión. Se han utilizado como técnicas de medición, la resistencia de polarización y la espectroscopia de impedancia [Andrade, M.C., González, J.A. (1978); Whitman, G.W., Russell, R.P. (1923); Evans, U.R. (1948); Keddam, M., Matos, O.R., Takenouti, H. (1981)].

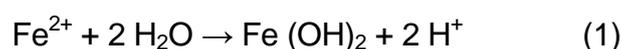
6.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

6.2.1. MATERIALES Y DISOLUCIONES

La composición del acero utilizado se ofrece en la **tabla IV.1**. El área expuesta de las barras era variable, entorno a los 10-18 cm², siendo éste un dato necesario para realizar las mediciones por unidad de superficie. La limpieza y preparación de los electrodos se realizó como en experimentos anteriores, y tal y como se define en el capítulo Experimental.

La célula de corrosión mostrada en la **figura IV.2** fue la utilizada también en este caso, igual que en estudios anteriores [Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrade, M.C., (2008); Andrade, M.C., González, J.A. (1978)]. Se introdujo en la célula dos electrodos iguales de acero y un electrodo auxiliar. La I_{corr} resulta siempre la media de las dos armaduras introducidas en la célula.

Se prepararon una gama de disoluciones que simulan la evolución de la disolución en los poros del hormigón durante el inicio del período de corrosión. La tabla 2 muestra las disoluciones estudiadas así como los valores del pH inicial y la conductividad de las mismas. Las disoluciones para la experimental se prepararon por adición de diferentes volúmenes de FeCl₂ 0,2M a una disolución saturada de hidróxido de calcio hasta alcanzar el pH deseado en cada uno de los casos. Estas disoluciones simularían la progresiva acidificación que tiene lugar durante el período de iniciación de la corrosión debido a la liberación de iones Fe²⁺, que reaccionan con H₂O para producir Fe(OH)₂ y H⁺ (Eq. 1).



Se prepararon cuatro casos de estas disoluciones: (a) Sin nitritos; (b) con 0,1M NaNO₂; (c) con 0,5M NaNO₂, y; (d) con 0,1M NaNO₂ durante una semana de período de corrosión y después se añadió NaNO₂ hasta alcanzar una concentración 0,5M.

Se midió varias veces la conductividad y el pH de las disoluciones al principio y al final de cada experimento. Para medir el pH se utilizó un pHmetro microprocesador analizador de iones modelo Crison 2002 y un electrodo combinado para rangos de pH entre 0-14 para medir los valores de pH. Las medidas de conductividad se tomaron con un conductímetro modelo Crison 525.

Tabla VI.1. Características de las disoluciones. Las disoluciones para la experimental se prepararon con la adición de FeCl_2 0,2M a una disolución saturada de hidróxido de calcio hasta alcanzar el pH necesario en cada caso.

Disolución/ pH	[NaNO_2] (M)	[Cl] (M)	pH Inicial	pH Final	Conductividad Final (mS/cm)	I_{corr} Media ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ca(OH) ₂ sat.	-	N/D	12.41	12.61	7.90	3.00
pH 11	-	0.032	11.07	10.98	4.26	12.46
	0.1	0.032	11.13	10.96	13.59	3.09
	0.5	0.032	11.06	10.87	50.8	2.40
pH 10	-	0.035	10.07	10.02	3.98	12.77
	0.1	0.035	10.02	9.58	13.43	2.08
	0.5	0.035	9.98	9.22	46.1	1.24
pH 9	-	0.039	8.87	8.96	4.14	10.89
	0.1	0.039	8.45	10.62	13.29	1.93
	0.5	0.039	8.24	9.09	45.7	2.53
pH 8	-	0.042	8.02	7.88	4.73	17.84
	0.1	0.042	6.62	8.71	13.52	1.97
	0.5	0.042	6.57	5.63	45.5	8.49
pH 7	-	0.045	6.87	6.85	11.88	23.53
	0.1	0.045	4.65	3.59	15.37	83.02
	0.5	0.045	5.44	5.34	43.9	14.93

6.2.2. TÉCNICAS DE MEDIDA.

La técnica electroquímica utilizada para medir la intensidad de corrosión fue el método de la resistencia de polarización (R_p) [Tödt, F. (1991); Stern, M., Roth, R.M. (1957); Barnartt, S. (1971); Royuela, J.J. (1985)].

La R_p es la pendiente de la curva de polarización alrededor del potencial de corrosión: $R_p = \Delta E/\Delta I$ cuando $\Delta E \rightarrow 0$. Los valores de R_p (kohm·cm²) están relacionados con I_{corr} (μA/cm²) por medio de una constante, denominada B (mV/decade) por Stern y Geary [Stern, M. et al. (1957)].

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

La constante B está referida a la constante de Tafel β_a (mV/decada) y β_c (mV/decada) por la Eq. (3)

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

Esto estaba establecido por Stern y Geary [Stern, M. et al. (1957)] que cuando se usa un valor de B medio de 26 mV/decade, el máximo error de I_{corr} es del orden de factor 2. Para el caso de armaduras en el hormigón, el valor de 26 mV/decada es apropiado [Andrade, M.C., Alonso, C. (1996)] para estados activos de la corrosión, mientras que 52 mV/decada es más apropiado para aceros pasivados.

R_p y el potencial de corrosión se midieron periódicamente durante el tiempo del experimento. A fin de validar los resultados de la I_{corr} electroquímica obtenidos a través de las medidas de la R_p , se compararon por medio de la Ley de Faraday a las pérdidas gravimétricas en las mismas barras.

En los resultados obtenidos, la I_{corr} *media* (μA/cm²) también fue utilizada como indicador del nivel de corrosión [Goñi, S., Andrade, C. (1990)]. Los valores I_{corr} *media* se obtuvieron dividiendo el área de las gráficas I_{corr} (integración de las curvas $I_{corr} - \text{Tiempo}$) por la duración del tiempo expresado en días. La cantidad, I_{corr} *media* representa el valor promedio I_{corr} en el período de estudio.

Las medidas de impedancia también fueron estudiadas por medio de un analizador de frecuencias Autolab. Las frecuencias fueron escaneadas con barridos desde 1mHz a 1 MHz, aplicando un potencial de 10 mV y midiendo cada 5 intervalos/decada. Los datos de la impedancia fueron constatados usando la función de impedancia, Z , definida en la Eq. (4), que se corresponde con el sencillo circuito de Randles [Randles, J.E.B. (1947)] (**Figura V.1.**).

$$Z = R_e + \frac{R_{CT}}{1 + j \cdot \omega \cdot C_1 \cdot R_{CT}} + \frac{1}{(j \cdot \omega \cdot C_2)^\alpha} \quad (4)$$

donde R_e (ohm) es la resistencia del electrolito, C_1 (F) es la capacitancia del electrodo, C_2 (F) es la capacitancia de elemento de fase constante, ω (s^{-1}) es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), j es la unidad de los números imaginarios $(-1)^{1/2}$, R_{CT} (ohm) es la resistencia de la carga trasferida asumida para ser equivalente a la Resistencia de Polarización, R_p , obtenida a través de la técnica DC previamente mencionada (a condición de que la amplitud $\pm E$ alcance su punto máximo dentro de pequeñas variaciones), y α un parámetro de prueba para ser ajustado.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6.3. RESULTADOS

La **figura VI.1** muestra los valores del pH de las disoluciones con diferentes concentraciones de NO_2^- . En esta figura se observa que la adición de NO_2^- no afecta al pH inicial para disoluciones con valores altos del pH inicial. Para pH 9 puede apreciarse que el nitrito produce una leve disminución en el pH. Además, para disoluciones con pH 7 y pH 8, la adición de nitritos reduce significativamente el pH de las disoluciones. Así, la influencia de los nitritos sobre el pH de las disoluciones puede estar relacionado con la presencia de Fe^{2+} .

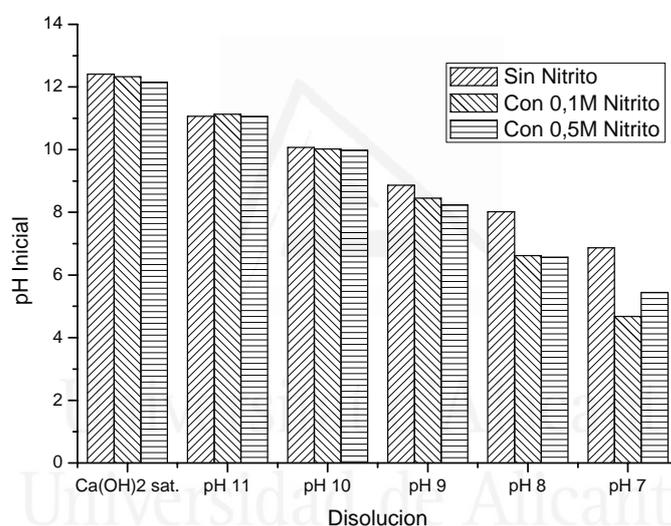


Figura VI.1. Valores iniciales de pH de disoluciones con diferente pH inicial y diferente concentración de nitritos.

6.3.1. EVOLUCIÓN DEL NIVEL DE CORROSIÓN, I_{corr}

En las **figuras VI.2. a VI.6.** se muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo para las disoluciones de los distintos pH inicial y diferentes concentraciones de nitrito. Cada punto representa el promedio de dos armaduras idénticas (en las mismas condiciones). Las intensidades de corrosión registradas se desarrollan con el tiempo de tal manera que la tendencia general es permanecer relativamente estable a partir de aproximadamente los treinta días del comienzo de la experiencia.

En la **figura VI.2.**, se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de los aceros introducidos en las disoluciones de pH inicial 11 con nitritos, con 0,1M y 0,5M de disoluciones de NaNO_2 . Puede observarse que la adición de nitrito produce una reducción en el nivel de corrosión. El incremento de la concentración de inhibidor implica una mejora en el efecto inhibidor al final del experimento. Por otro lado, la presencia de nitritos produce un cambio del potencial de corrosión E_{corr} hacia valores más nobles respecto de la disolución sin nitritos, lo que apoya la reducción constatada del nivel de corrosión.

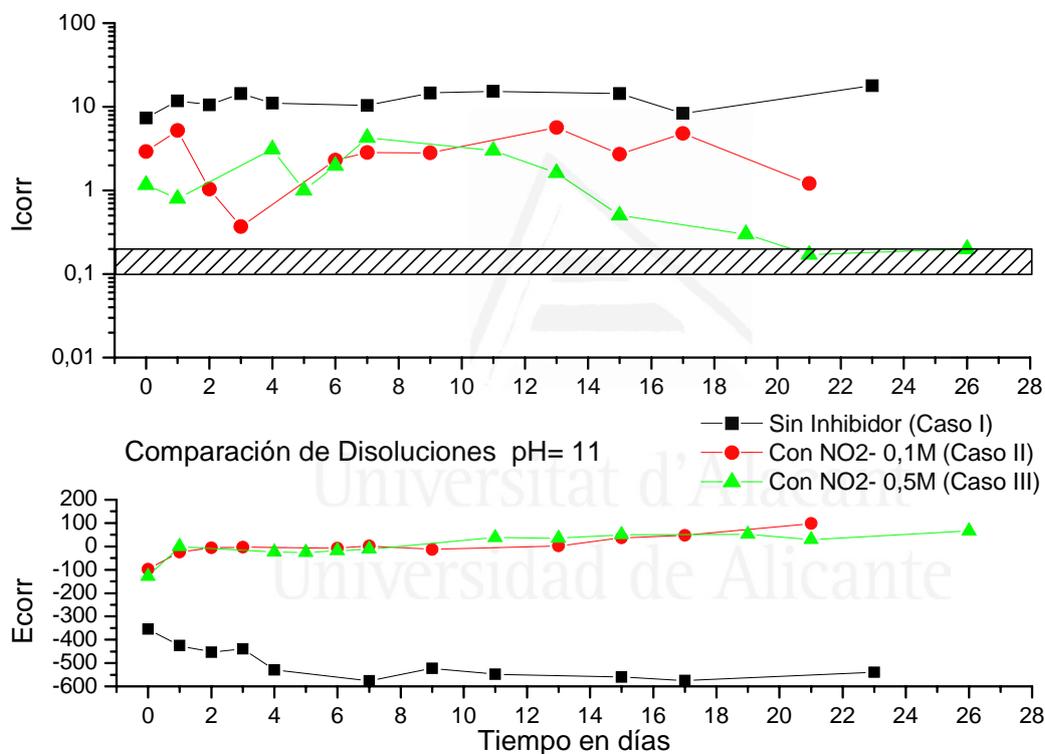


Figura VI.2. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH = 11 con diferentes concentraciones de nitrito.

En la **figura VI.3.** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de acero introducido en disoluciones de pH inicial 10 sin nitritos, con 0,1M y 0,5M de disolución de NaNO_2 . Se aprecia de nuevo que la adición de nitrito 0,1M disminuye el nivel de corrosión. Además, un posterior aumento de la concentración de nitrito hasta 0,5M produce una mejora en el efecto inhibitor, aunque no muy significativa. En cuanto al potencial de corrosión, se ha observado el mismo comportamiento para este pH: para las más altas concentraciones de nitrito, se obtienen valores de E_{corr} más positivos.

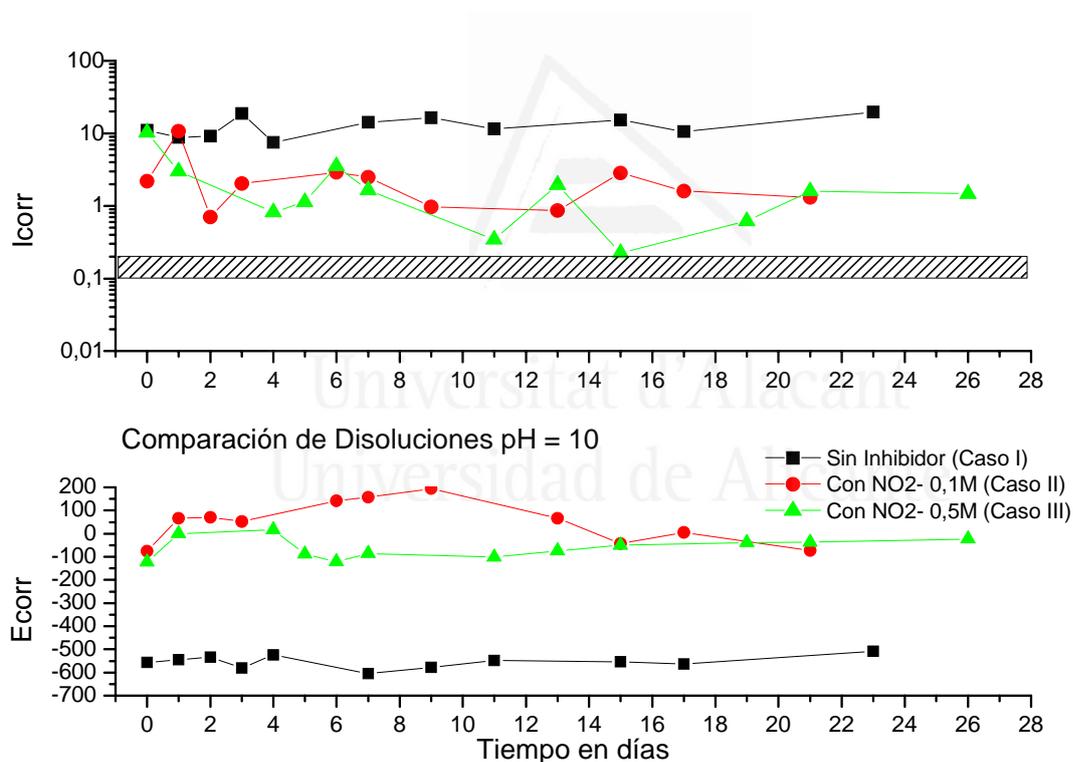


Figura VI.3. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH = 10 con diferentes concentraciones de nitrito.

En la **figura VI.4.**, se muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de acero introducido en disoluciones de pH inicial 9 sin nitritos, con 0,1M y 0,5M de disolución de NaNO_2 . El comportamiento observado para estos aceros es muy similar a los casos previos. Se observa claramente que el nivel de corrosión se reduce con la incorporación de nitritos a las disoluciones. Sin embargo, por el contrario a los casos de pH 10 y 11, no hay diferencia entre el nivel de corrosión medido para la disolución de pH 9 con nitritos 0,1M y la disolución con concentración de inhibidor 0,5M. Con respecto al potencial de corrosión, la tendencia es similar: una adición de nitritos 0,1M incrementa el potencial de corrosión, pero un mayor aumento de la concentración de nitritos no cambia los potenciales hacia valores más positivos.

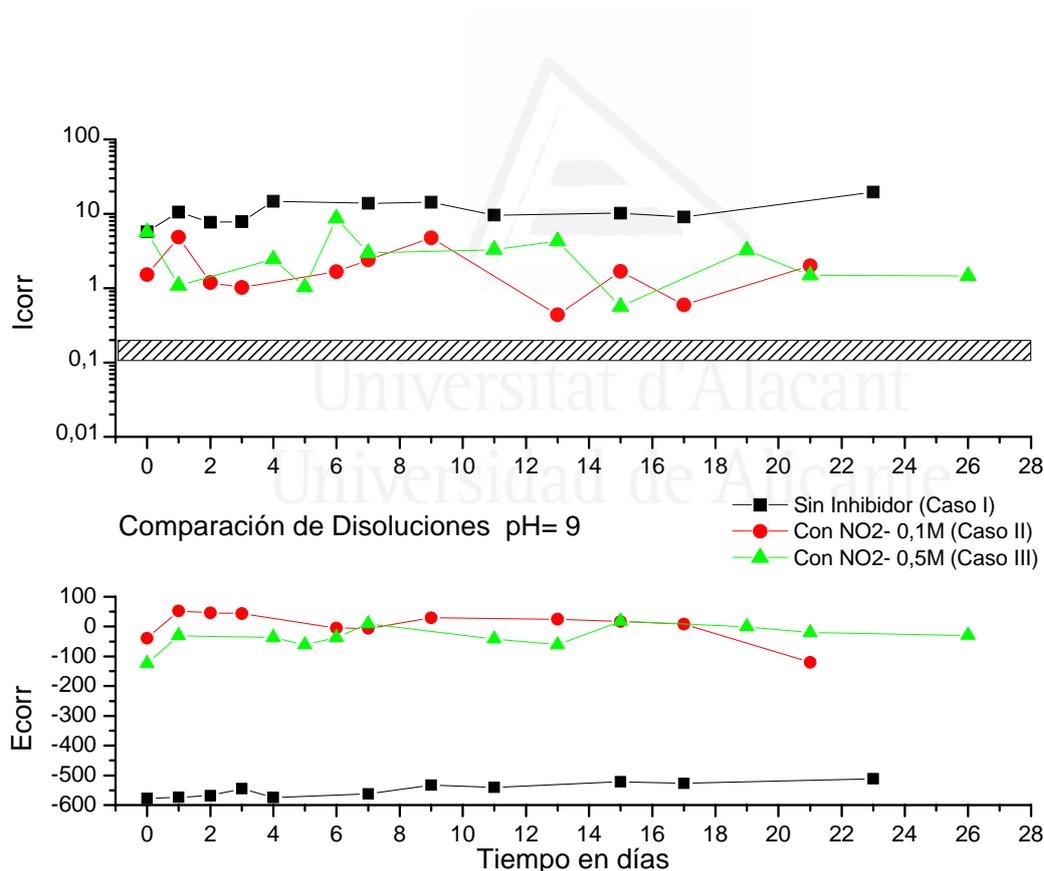


Figura VI.4. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución pH = 9 con diferentes concentraciones de nitrito.

La **figura VI.5.** muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de acero introducido en disoluciones de pH inicial 8 sin nitritos, con 0,1M y 0,5M de disolución de NaNO_2 . La adición de nitrito reduce el nivel de corrosión al principio del experimento pero esta tendencia no se mantiene en los siguientes días para el caso de mayor concentración de nitritos, aunque su comportamiento sea todavía ligeramente mejor que la disolución sin nitritos. Otra vez la presencia de inhibidor conduce a potenciales de corrosión más positivos para ambas concentraciones de nitrito.

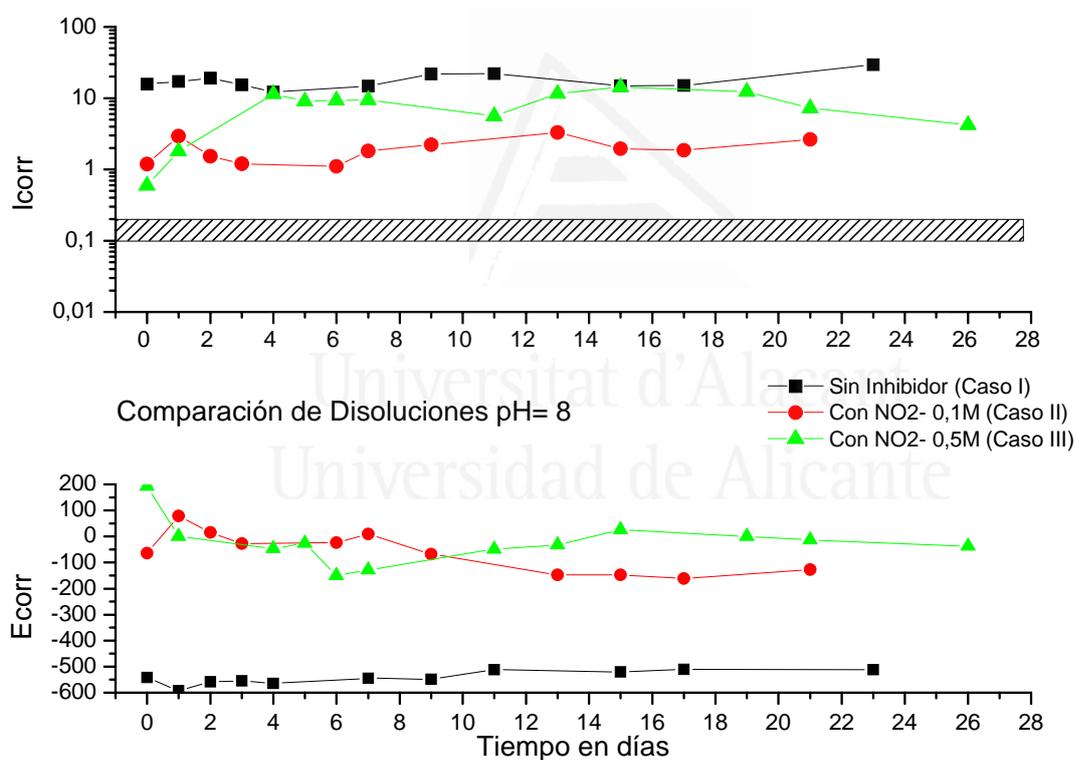


Figura VI.5. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con $\text{pH} = 8$ con diferentes concentraciones de nitrito.

Finalmente, la **figura VI.6.** muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de acero introducido en disoluciones de pH inicial 7 sin nitritos, con 0,1M y 0,5M de disolución de NaNO_2 . Para este pH, la concentración de nitrito 0,1M produce una leve disminución del nivel de corrosion, pero la adición de nitrito en concentraciones más altas, no reduce el nivel de corrosion, mostrando una evolución casi idéntica a los aceros en disoluciones sin nitrito. Este comportamiento claramente se apoya con el potencial de corrosion, como puede apreciarse que la disolución de nitritos 0,1M presenta un potencial de corrosión modificado hacia valores más positivos.

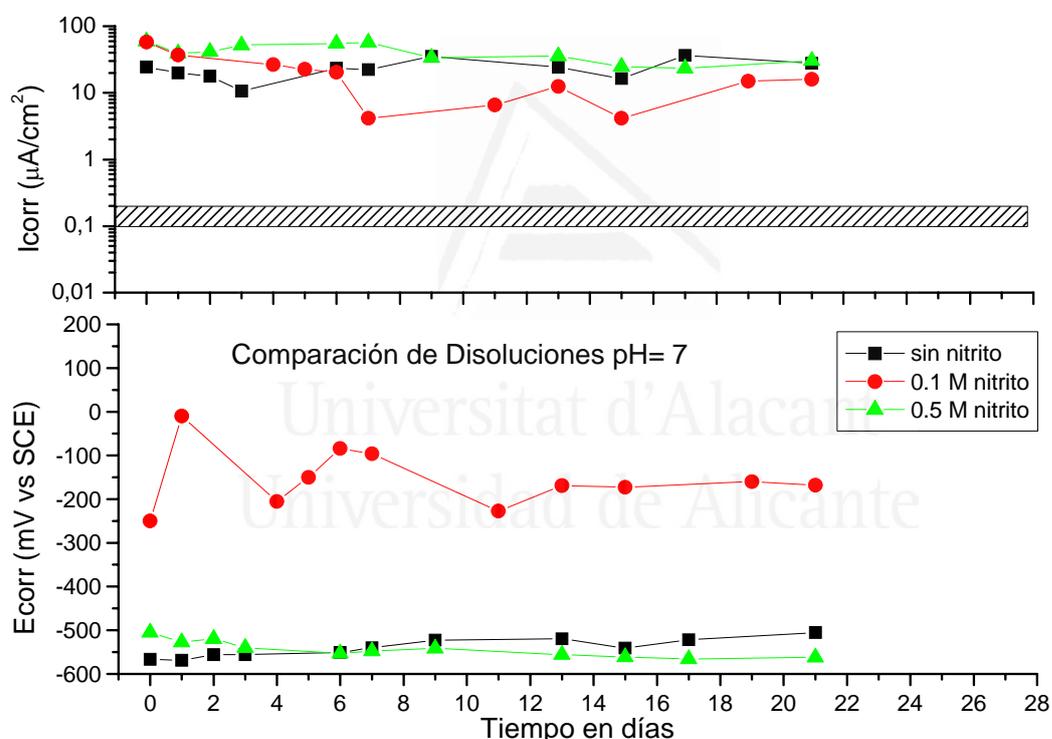


Figura VI.6. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución pH = 7 con diferentes concentraciones de nitrito.

En la **figura VI.7.**, se representa la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de aceros sumergidos en disoluciones de diferente pH inicial. En este caso, se representa la I_{corr} y E_{corr} durante 28 días en la primera parte del gráfico. Después se añade nitrato de sodio 0,1M, y nueve días después se aumenta hasta 0,5M, mientras se registra I_{corr} y E_{corr} . En la segunda fase, la adición de nitratos 0,1M produce un leve descenso en I_{corr} en los aceros introducidos en todas las disoluciones para cualquier pH excepto para la disolución de pH 7 que permanece inalterado. También se observa el efecto inhibitor de esta adición para los valores de E_{corr} , por ello se puede comprobar que la E_{corr} cambia a valores más positivos con dos excepciones: aceros en disoluciones saturadas de hidróxido de calcio y en lo que se encuentran en pH 7, a los que no les afecta la adición de nitratos. En el primer caso, es debido a que el acero se encuentra perfectamente pasivado, y en el segundo caso parece que la cantidad de nitrato no es suficiente para producir algún cambio en las condiciones superficiales del acero. En la tercera fase, el incremento de nitrato hasta 0,5M no afecta a los valores de I_{corr} para ninguno de los aceros excepto para los aceros en disolución pH 7 donde se puede observar un pequeño descenso de este parámetro. Esta pequeña variación también está acompañada de un lógico cambio en E_{corr} .

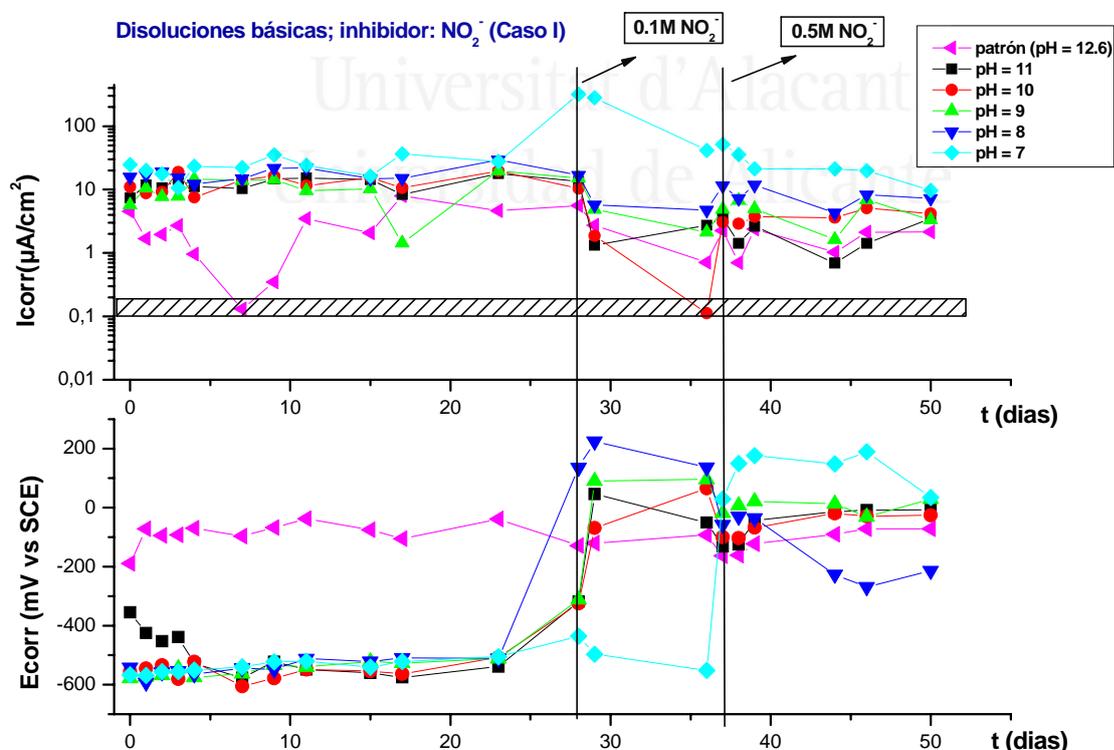


Figura VI.7. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con distintos pH cuando añadimos diferentes concentraciones de nitrato.

La **figura VI.8.** resume un comportamiento generalmente bueno. Se presentan los valores I_{corr} *media* para los diferentes pH y concentraciones de nitrito, respectivamente. Se ha podido observar que una disminución en el pH de la disolución produce un aumento en los valores I_{corr} *media*. Adicionalmente puede apreciarse que la adición de nitritos en concentración 0,1M reduce el nivel de corrosión para cualquier pH, e incluso para valores de pH comprendidos entre 11 y 8, se alcanzan los valores de corrosión similares a los aceros en disoluciones saturadas de hidróxido de calcio. Si la concentración de nitritos, aumenta hasta 0,5M, la disminución de la I_{corr} *media* es similar ó mayor para pH 11 a pH 9. En la disolución de pH 8, aunque se observa una mejora respecto de la adición de nitritos, el efecto inhibitor disminuye. Finalmente, en la disolución de pH 7, la adición de una alta concentración de nitritos, no muestra ninguna inhibición del proceso de corrosión, incluso se produce un aumento de la I_{corr} *media* con respecto a la disolución sin inhibidor.

Al final del ensayo, una inspección visual de los electrodos de acero mostraron la existencia de una corrosión local por picadura en disoluciones cuyo pH era más alto de 8. La concentración superficial y la extensión de estas picaduras aumentan con la disminución del pH. Por otro lado, los aceros de las disoluciones con valores de pH por debajo de 8 presentaban una distribución uniforme de la corrosión producida sobre la superficie del acero.

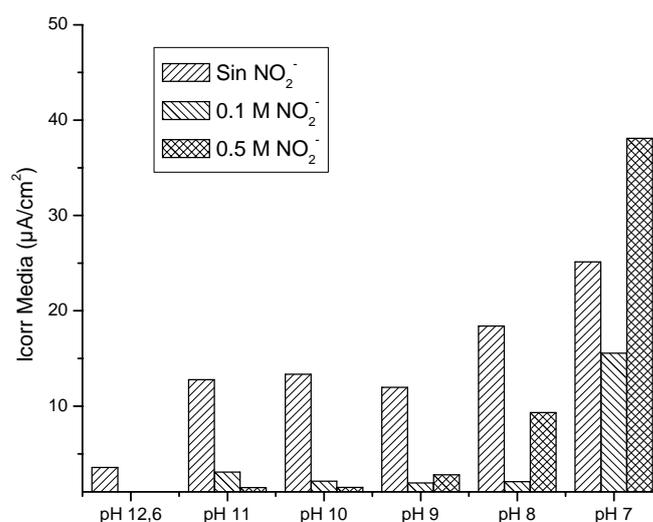


Figura VI.8. Valores de I_{corr} *Media* para diferentes disoluciones y concentraciones de nitrito.

6.3.2. PÉRDIDAS DE MASA GRAVIMÉTRICA.

En la **figura VI.9.** se presenta la pérdida de masa electroquímica, calculada por medio de la Ley de Faraday, comparada con la pérdida de masa gravimétrica, y puede observarse que casi todos los puntos están dentro del factor de error aceptado 2. Por lo tanto los valores de B asumidos (26 mV/decada pueden ser considerados como bastante correctos. Sólo pocos puntos están fuera de la región aceptable. No existe una explicación razonable de la discrepancia y por tanto se atribuye a un posible error experimental (posiblemente a la determinación gravimétrica).

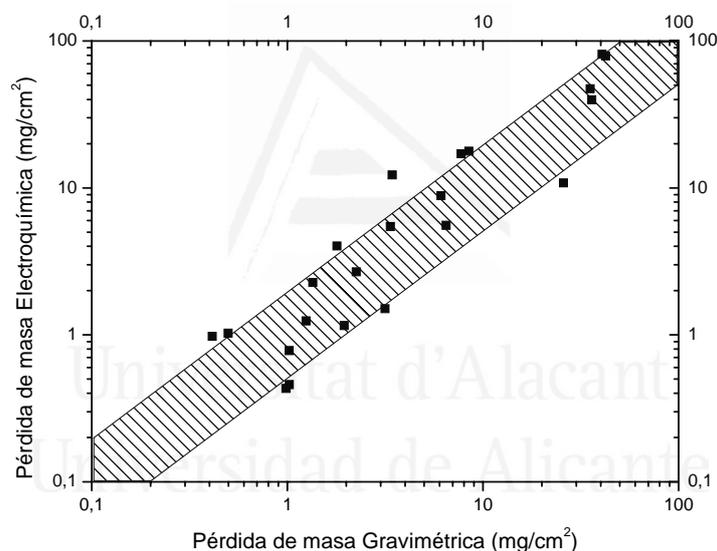


Figura VI.9. Comparación entre la pérdida de masa electroquímica (calculada mediante la Ley de Faraday) y la pérdida de masa gravimétrica. El area rayada indica el error intrínseco asociado a la técnica de la resistencia de polarización para el sistema estudiado.

6.3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Las **figuras VI.10 a VI.12** muestran los diagramas de Nyquist para armaduras de acero introducidas en disoluciones con pH inicial de 11, 9 y 7 respectivamente. Los gráficos se han utilizado para el cálculo de R_{CT} , C_1 , C_2 y α para cada sistema, considerando que se comportan de forma equivalente al circuito mostrado en la figura 2.

Los resultados de $I_{corr\ media}$ obtenidos a partir de la técnica de la Resistencia de Polarización se transforman en los valores de R_P para compararlos con los R_{CT} obtenidos por el método de la espectroscopia de la impedancia electroquímica (Figura VI.13) tomado de la prueba del circuito equivalente propuesto. Puede observarse que aunque la concordancia entre ambas pruebas no es completa, hay un gran parecido.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

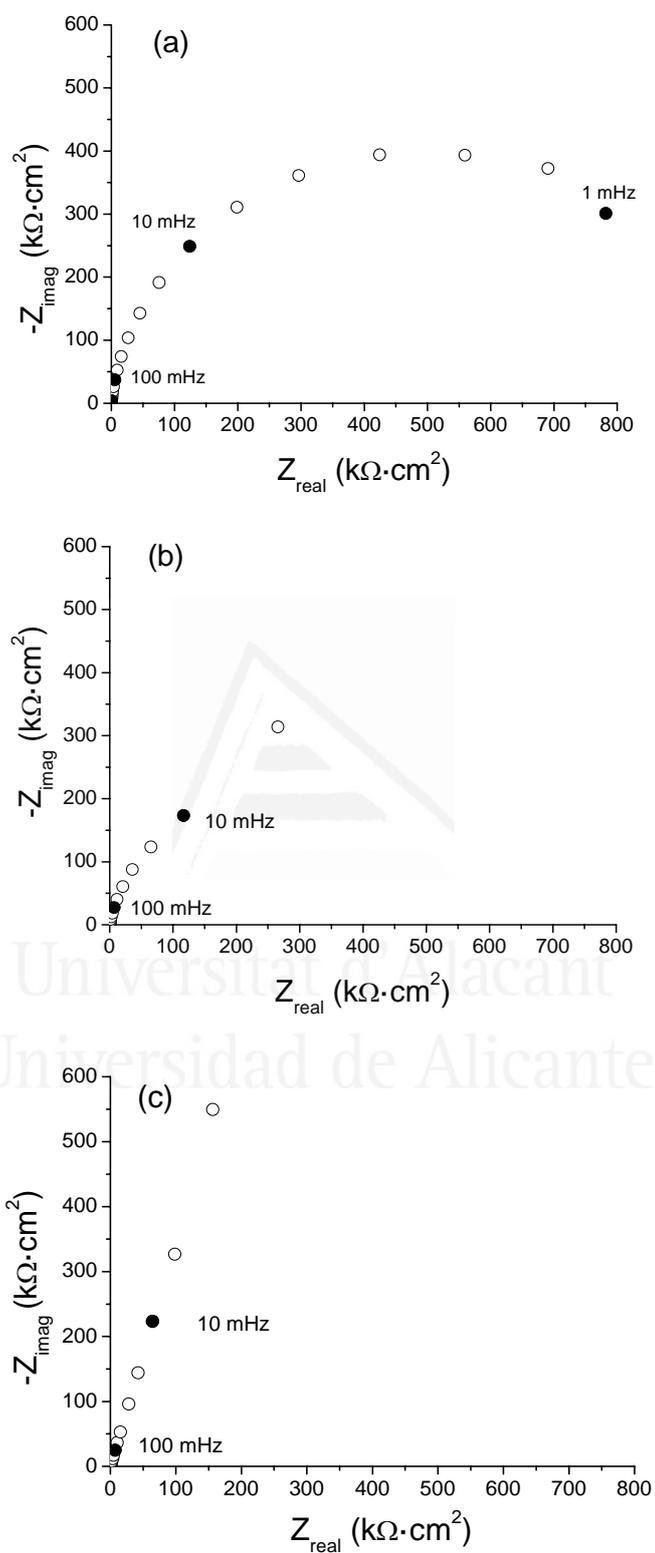


Figura VI.10. Diagramas de Nyquist de armaduras de acero introducidas en disoluciones de pH 11: (a) Sin NaNO₂, (b) 0.1 M NaNO₂, (c) 0.5 M NaNO₂.

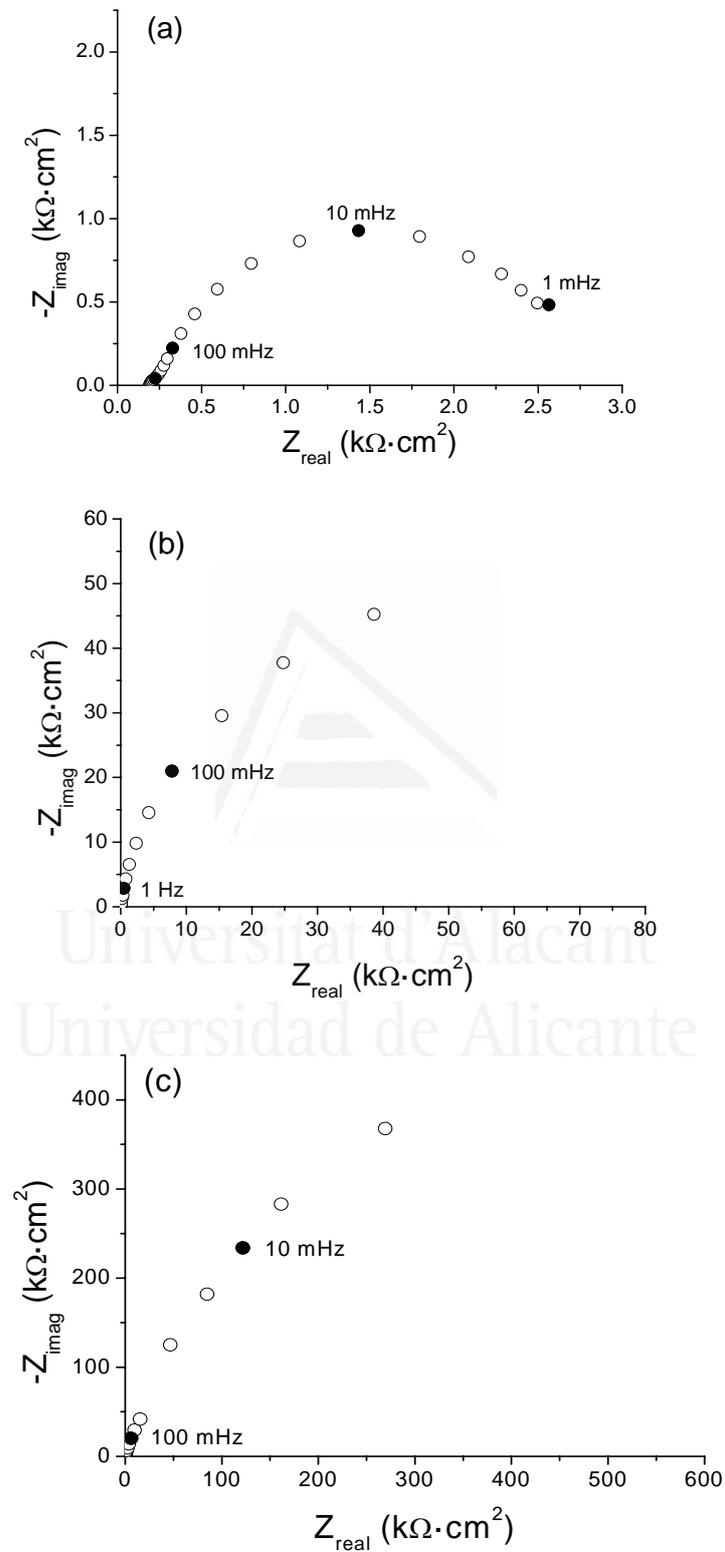


Figura VI.11. Diagramas de Nyquist de armaduras de acero introducidas en disoluciones de pH 9: (a) Sin $NaNO_2$, (b) 0.1 M $NaNO_2$, (c) 0.5 M $NaNO_2$.

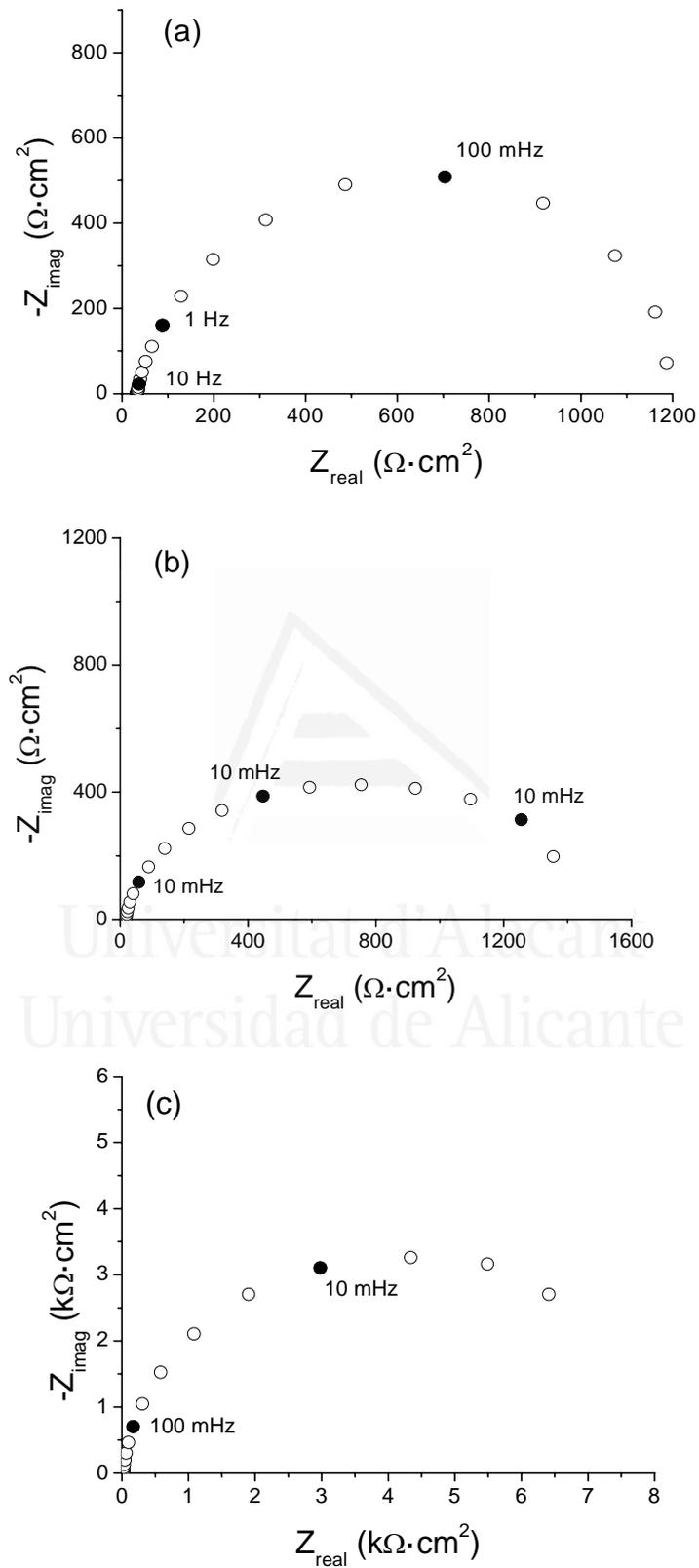


Figura VI.12. Diagramas de Nyquist de armaduras de acero introducidas en disoluciones de pH 7: (a) Sin NaNO₂, (b) 0.1 M NaNO₂, (c) 0.5 M NaNO₂.

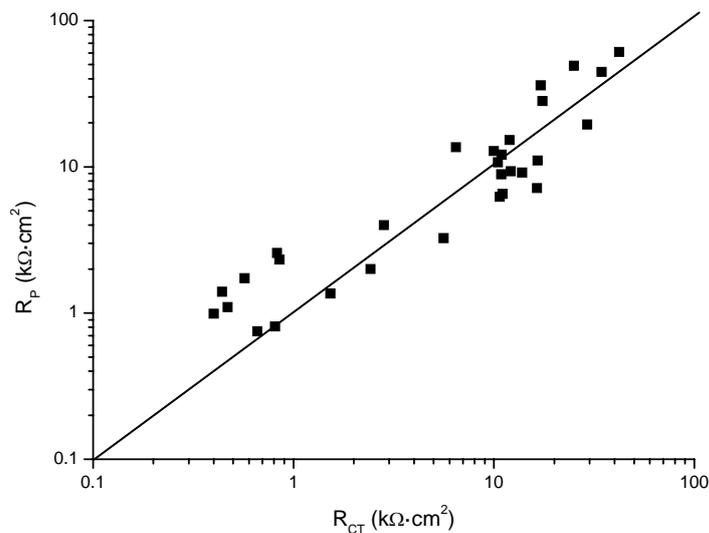


Figura VI.13. Comparación entre R_P (resistencia de polarización) y R_{CT} (por espectroscopia de impedancia electroquímica).

6.4. DISCUSIÓN.

6.4.1 TECNICAS DE MEDIDA.

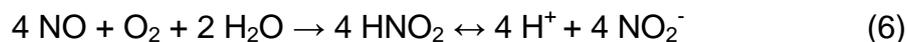
La corrosión de las armaduras de acero en la presente investigación muestra la tendencia de otros estudios [Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrades, M.C. (2008); Keddman, M., Matoos, O.R., Takenouti, H. (1981); Ma, H.Y., Cheng, X.L., Cheng, S.H., Li, G.K., Chem, X., Lei, S.B., Yang, H.K. (1998); Andrade, M.C., Alonso, C. (1996)]. En el presente estudio se ha utilizado solamente la variable tiempo para la prueba EIS debido al relativo buen comportamiento encontrado entre la R_{CT} obtenido de medidas de AC (corriente alterna) con las medidas de R_P en DC (corriente continua) y con la pérdida gravimétrica. Las medidas de R_P se han encontrado, de forma general, en coincidencia con las pérdidas gravimétricas.

6.4.2. INFLUENCIA DEL pH EN LA INHIBICIÓN DEL NITRITO.

En una investigación reciente [Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrades, M.C. (2008)] se ha estudiado la influencia del nitrito como inhibidor de la corrosión en el acero en ambientes que simulan regiones ácidas creadas dentro de picaduras de corrosión. En ese trabajo se observó cómo la adición de nitritos en disoluciones ácidas que contienen altas concentraciones de Fe^{2+} produciendo altas concentraciones de protones y por tanto la disminución del pH. En la presente investigación se ha observado un comportamiento similar pero solo cerca de la región neutra, donde la concentración de Fe^{2+} y H^+ se hace significativa. Adicionalmente, en disoluciones donde se produjo una reducción del pH, también se observó la formación de un gas rojo-marrón, suponiendo que se trata de HNO_2 . Estas pruebas pueden apoyar la explicación de que el nitrito inhibe la corrosión del acero. Las observaciones realizadas permiten la presentación de la descripción de un proceso compatible con los acontecimientos observados. Como anteriormente se ha mencionado la adición de FeCl_2 al agua, produce $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H^+ y Cl^- de acuerdo con la ecuación (1). Cuando existe la presencia de una cantidad suficiente de H^+ podría resultar que la reducción de NO_2^- a NO se puede producir junto con la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , de acuerdo con la ecuación (5):



Entonces el NO en presencia de O_2 y H_2O cedería nitrito y protones de acuerdo con la ecuación (6), y por tanto el pH disminuiría como consecuencia del mecanismo reinhibición:



Este proceso implicaría que en condiciones normales, el nitrito inhibiría la corrosión con una buena efectividad cuando todavía existe en el hormigón una reserva. La inhibición reduciría progresivamente la reserva alcalina como consecuencia de los protones liberados en la ecuación (6). Para pH neutros y ácidos, que pueden darse en el período de propagación de la corrosión, los nitritos no solo no serían útiles sino que además podrían ser perjudiciales, sin ninguna reserva alcalina, la acidificación de la disolución en el poro se produce rápidamente y aumenta el nivel de corrosión.

6.4.3. INFLUENCIA DEL pH EN EL NIVEL DE CORROSIÓN.

La **figura VI.14** muestra la dependencia de los valores de I_{corr} media con los pH iniciales de las disoluciones. La figura VI.14 también representa los valores obtenidos en trabajos previos con una amplia gama de pH [Garcés, P., Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005), Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrades, M.C. (2008); Whitman, G.W., Russell, R.P. (1923); Goñi, S., Andrade, M.C. (1990)].

En trabajos previos se han distinguido tres regiones principales. Los datos presentados aquí en las regiones alcalinas y neutras muestran bastante coincidencia con los datos aportados. En la figura VI.14 se ha podido observar que para un pH dado, el valor I_{corr} puede variar en un orden de magnitud, aunque esta dispersión es similar en cualquier región del pH considerada. A pesar de esta dispersión, la relación entre la I_{corr} media y el pH es clara.

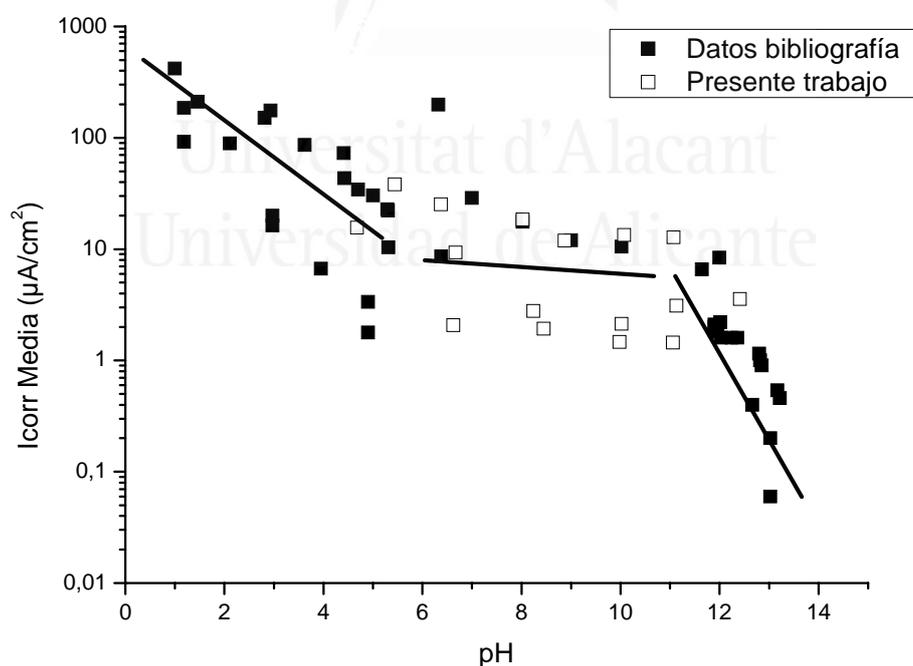


Figure VI.14. Influencia del pH en el nivel de corrosión. Datos bibliografía [Garcés, P., Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005), Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrades, M.C. (2008); Whitman, G.W., Russell, R.P. (1923); Goñi, S., Andrade, M.C. (1990)].

En la region ácida ($pH < 5$) la corrosión continúa con la evolución del gas (H_2) y el nivel de corrosión I_{corr} aumenta con los pH más bajos. Esto se atribuye a varios efectos: (a) mayor concentración de H^+ ; (b) el importante efecto de la evolución del gas que facilita la eliminación de los productos de corrosión de la superficie metálica y (c) la presencia de oxígeno, que también aumenta la intensidad de corrosión como dos procesos catódicos simultáneos que parecen ocurrir (reducción de oxígeno y H^+). Se encuentra una relación entre los valores de I_{corr} y el pH cuando el pH está por debajo de 5 [Garcés, P., Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005), Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrades, M.C. (2008)]:

$$\text{Para pH por debajo de } 5: \log I_{corr} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right) = -0.3532 pH + 2.7632 \quad (7)$$

En las regiones neutras (pH entre 5 y 9,5) el nivel de corrosión no disminuye mucho con el aumento del valor del pH. Permanece más o menos constante. Informa que el proceso en conjunto es el resultado de dos situaciones: (a) el proceso de corrosión produce iones ferrosos capaces de hidrolizar las moléculas de agua que liberan protones y (b) la precipitación de $Fe(OH)_2$ que se forma al reducirse el área efectiva que sufre por la corrosión. El resultado es un cierto efecto amortiguador sobre la corrosión por lo que permanece bastante constante en este intervalo de pH. La relación que se encontró entre los valores de I_{corr} y los valores de pH entre 5 y 9,5:

$$\text{Para pH entre 5 y 9.5: } \log I_{corr} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right) = -0.1503 pH + 2.1793 \quad (8)$$

Se ha encontrado una correlación adicional en la región básica para pH por encima de 9,5. En este caso, la figure 17 muestra una severa disminución de $\log I_{corr}$ cuando el pH se incrementa debido a la pasivación de las armaduras de acero en un medio tan alcalino. La tendencia puede modelizarse con la siguiente ecuación (7):

$$\text{Para pH por encima de } 9.5: \log I_{corr} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right) = -0.3520 pH + 4.4175 \quad (9)$$

Sin embargo, el conjunto de todo el intervalo de pH, puede encajarse en una ecuación polinómica, como se aprecia en la **figura VI.15**, y de acuerdo con la ecuación (10):

Cualquier pH: $\log I_{corr} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right) = -0.0048 pH^3 + 0.1005 pH^2 - 0.7599 pH + 3.1356 \quad (10)$

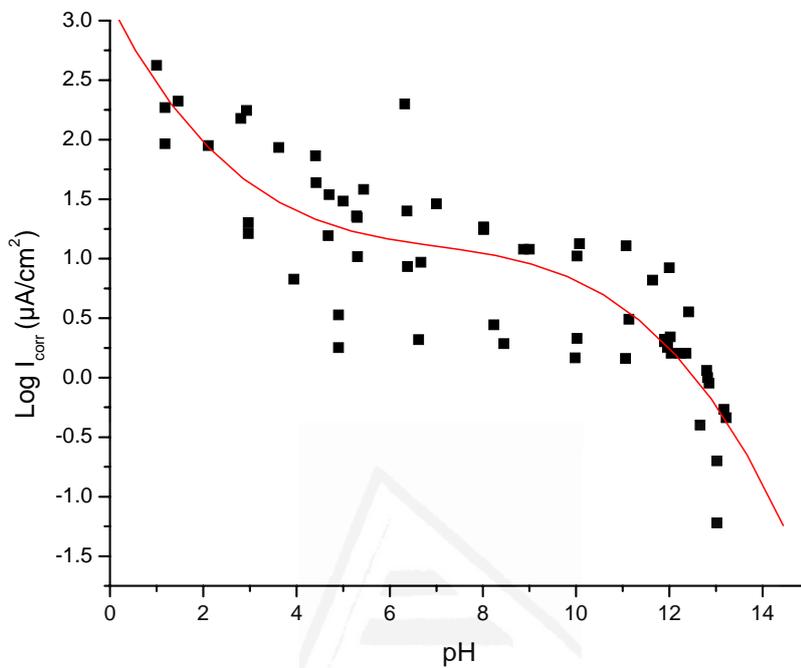


Figura VI.15. Relación polinómica entre $\log I_{corr}$ y pH.

6.4.4. RELACIÓN ENTRE EL NIVEL DE CORROSIÓN Y LA RELACIÓN $[Cl^-]/[OH^-]$

Cuando se representa los valores de I_{corr} media como una función de la relación $[Cl^-]/[OH^-]$, pueden diferenciarse dos en lugar de las tres regiones identificadas como se representa en la figura 18. En las regiones ácidas y neutras, la I_{corr} media disminuye ligeramente cuando baja la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ hacia 10^2 . Sin embargo, para valores de $[Cl^-]/[OH^-] < 10^2$ (pH alrededor de 9.5) se aprecia una marcada dependencia de I_{corr} media con $[Cl^-]/[OH^-]$ mostrando un fuerte carácter competidor de ambos iones cuando el acero está cubierto por una capa pasivante. Se puede deducir entonces, ya que la armadura se encuentra en una región alcalina, que los valores de I_{corr} , después de la pasivación, se incrementan uno ó dos grados de magnitud cuando la acidificación disminuye hacia valores de pH alrededor de 9,5 – 10.

Para valores incluso menores de pH, el progresivo aumento de I_{corr} es menos sensible a la relación $[Cl^-]/[OH^-]$. Así que las siguientes ecuaciones pueden estar de acuerdo a estos parámetros:

$$\text{Para relación } [Cl^-]/[OH^-] \text{ bajo } 10^2: \log I_{corr} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right) = 0.6721 \cdot \log \frac{[Cl^-]}{[OH^-]} - 0.4799 \quad (11)$$

$$\text{Para relación } [Cl^-]/[OH^-] \text{ sobre } 10^2: \log I_{corr} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right) = 0.1820 \cdot \log \frac{[Cl^-]}{[OH^-]} + 0.0149 \quad (12)$$

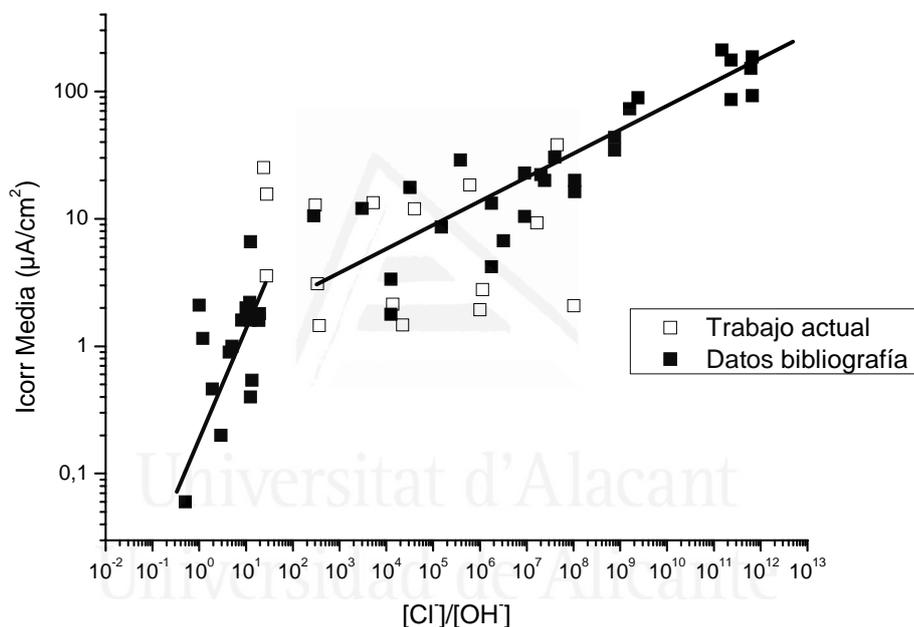


Figura VI.16. Relación entre el nivel de corrosión y la relación $[Cl^-]/[OH^-]$. Los datos bibliográficos proceden de [Garcés, P., Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005), Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrades, M.C. (2008)].

Los resultados obtenidos en este trabajo apuntan a la tendencia observada en artículos anteriores indicando de nuevo, que en el estado inicial del proceso de corrosión, la adición de nitrito puede reducir el nivel de corrosión en las armaduras de acero.

6.4.5. EFECTO DE LOS NITRITOS.

Se ha observado que la presencia de nitritos en cantidades de hasta 0,1M produce una disminución en el nivel de corrosión del acero de las disoluciones desde pH 11 a 7. Estas disoluciones podrían relacionarse con el inicio del período del proceso de corrosión, cuando los cloruros están aumentando su concentración en la superficie del acero y por tanto, la capa pasiva se hace más débil, aunque la picadura todavía no se ha desarrollado. La posterior adición de nitritos hasta concentraciones 0,5M proporciona una disminución similar en el nivel de corrosión del acero que para concentraciones de nitrito 0,1M en disoluciones con intervalos de pH de 11 a 9. Para la disolución de pH 8, la adición de nitrito en concentración 0,5M, reduce el nivel de corrosión del acero pero en un grado menor que la concentración 0,1M. Finalmente, para la disolución de pH 7, tan elevada concentración de nitrito, produce un empeoramiento en el nivel de corrosión incluso comparado con la no adición de nitritos. Por lo tanto, la adición de nitritos en concentración 0,1M puede reducir significativamente el nivel de corrosión en la etapa del inicio del desarrollo de la corrosión por picadura, por lo que puede deducirse que el período de iniciación sería más largo debido al efecto inhibitor del nitrito. No se recomienda altas concentraciones de nitrito, ya que no se producen mejoras significativas ó incluso se ha observado un empeoramiento en el nivel de corrosión, además de mayores gastos en productos químicos.

6.5. CONCLUSIONES

Pueden determinarse las siguientes conclusiones, basadas en la investigación que se ha realizado sobre disoluciones de hidróxido cálcico saturado y la progresiva adición de FeCl_2 , habiéndose utilizado para estudiar el comportamiento de las armaduras en disoluciones alcalinas y neutras que simulan el ambiente que se produce durante la progresiva acumulación de cloruros en el período de propagación del proceso de corrosión: la adición de NaNO_2 ha mostrado un significativo efecto inhibitor sobre la corrosión del acero en disoluciones alcalinas y neutras, aunque el efecto depende de la concentración de nitritos, de tal manera que la eficacia de la inhibición era bastante adecuada cuando la cantidad de NaNO_2 no es muy alta (0,1M). La mayor adición de NaNO_2 puede incluso producir el efecto contrario, aumentando el nivel de corrosión. Esto puede tener una consecuencia práctica importante, como que la sobredosificación de nitritos en el hormigón puede ser desfavorable.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 7.
**EL NITRATO DE SODIO COMO INHIBIDOR DE
LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN
DISOLUCIONES QUE SIMULAN LOS
AMBIENTES ELECTROLÍTICOS EN LA
CORROSIÓN POR PICADURA**

No es sabio el que sabe donde está el tesoro, sino el que trabaja y lo saca.

Francisco de Quevedo



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7. EL NITRATO DE SODIO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN DISOLUCIONES QUE SIMULAN LOS AMBIENTES ELECTROLÍTICOS EN LA CORROSIÓN POR PICADURA.

RESUMEN

Los inhibidores de la corrosión de armaduras en el hormigón, se comportan correctamente en ambientes básicos o neutros. Sin embargo, cuando se produce la corrosión inducida por cloruros, hay una acidificación local en la picadura de corrosión. Por lo tanto es necesario estudiar el efecto del inhibidor de la corrosión en ambientes de pH bajos. Se han preparado varias disoluciones que simulan ambientes electrolíticos en los microporos del hormigón durante el período de la propagación de la corrosión durante el proceso de corrosión inducido por cloruros, y las barras de acero han estado introducidas en estas disoluciones para medir la evolución de su nivel de corrosión. Además, se ha añadido nitrato de sodio a estas disoluciones para estudiar el efecto que se produce como inhibidor de la corrosión. Las disoluciones consideradas consistían en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con adición progresiva de FeCl_2 para conseguir los distintos pH en la zona básica; NaCl para las disoluciones neutras; y distintas concentraciones de FeCl_2 para las disoluciones ácidas. Los niveles de corrosión de las armaduras se han medido a través de la técnica de resistencia de polarización. También se presentan los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica para completar las observaciones. De acuerdo con los resultados, el nitrato de sodio no ofrece ninguna mejora significativa en los niveles de corrosión. La corrosión del acero parece estar relacionada con la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ en tres regiones diferentes de pH identificados desde valores ácidos a valores alcalinos del pH.

7.1. INTRODUCCION

Las armaduras en el hormigón están pasivadas debido a la naturaleza alcalina de las disoluciones en el poro del hormigón [Treadway, K.W.J. (1982)]. El aumento de la corrosión se desarrolla cuando la alcalinidad se neutraliza [Kaesche, H. (1965); Gorjov, E., Vennesland, O. (1976)]. La principal causa del ataque localizado es la penetración de los iones cloruro a través de los poros del recubrimiento [Hoar, T.P. (1967); Gorda, V.K. (1970); Janik-Czachor, M., Szummer, A. (1975), Alvarez, M.G., Galvele, J.R. (1994)]. Estos iones necesitan una cierta concentración crítica para inducir la corrosión. Este umbral depende de varios factores, tales como el tipo de cemento ó el ión positivo del cloruro de sal [Andrade, M.C. (1986)]. Una vez que los cloruros han despasivado localmente la superficie de la armadura, aparece la corrosión por picadura. Dentro de las picaduras, la disolución se convierte ácida debido al incremento de la concentración de Fe^{2+} , por lo tanto se produce el proceso de corrosión.

En trabajos previos [Garcés, P., Andrade, M.C., Saez, A., Alonso, M.C. (2005)] se ha estudiado la corrosión de las armaduras introducidas en disoluciones que simulan los poros del hormigón durante una progresiva acidificación debido a la presencia de cantidades en aumento de $FeCl_2$ generado por la corrosión activa o por la presencia de $NaCl$ (agua del mar). La disolución de los poros de hormigón era básicamente un compuesto saturado de $Ca(OH)_2$. Estas disoluciones básicas son primero neutralizadas en la superficie del acero durante la corrosión activa y entonces se alcanza un valor del pH ácido debido a la generación de iones Fe^{2+} . En general, pueden identificarse tres regiones en la comparación de la intensidad de corrosión I_{corr} en función del pH:

- a) Regiones ácidas, para valores de pH menores a 5
- b) Regiones neutras, desde un pH 5 hasta 9
- c) Regiones básicas, para valores de pH a partir de 9

La tendencia general es una función sigmoidea del valor del pH. En las regiones ácidas la i_{corr} aumenta bruscamente cuando el pH disminuye. En las regiones neutras, la i_{corr} se hace casi independiente de los valores del pH, y en las regiones básicas, la i_{corr} otra vez decrece con el aumento del pH del medio. Esta tendencia es de carácter general, sin embargo, para casos particulares, depende de otras variables como son: concentración de oxígeno, tipo de aniones, estado del electrolito, temperatura, tipo de acero, etc.

Es sobradamente conocido el efecto inhibitor de los nitritos en el nivel de corrosión de las armaduras del hormigón armado [Garcés, P., Saura, P., Méndez, A., Zornoza, E., Andrade, M.C., (2008), Ngala, V.T. (2000)]. Los nitritos han mostrado una perfecta compatibilidad con el hormigón y su relativo bajo precio, así como su eficacia en hormigones contaminados con cloruros [Batis, G., Kouloumbi, N., Katsiamboulas, A. (1996); Gaidis, J.M., Rosenberg, A.M. (1984); Lundquist, J.T., Rosenberg, A.M., Gaidis, J.M. (1979)] y carbonatados [Sideris, K.K., Savva, A.E. (2005)]. No obstante, el nitrato es un compuesto más económico y menos peligroso que el nitrito. En estudios previos [Justnes, H. (2005)] realizados en condiciones aceleradas, se ha comprobado que el nitrato puede inhibir la corrosión del acero en el hormigón, pero hasta ahora, no se han encontrado estudios que traten del efecto de los nitratos sobre la corrosión de barras de acero en diferentes estados de los procesos de corrosión inducidos por cloruros. El objetivo de la presente investigación es estudiar la influencia del nitrato de sodio sobre la corrosión de las armaduras en el hormigón y su eficiencia para reducir los niveles de corrosión una vez que este proceso ha sido iniciado.

Las disoluciones que se han estudiado en esta investigación, simulando las condiciones que se pueden encontrar en una picadura por corrosión, se han preparado con nitratos y sin nitratos. Los resultados obtenidos fueron analizados de diferentes maneras a fin de alcanzar una mejor comprensión del papel de los nitratos y de la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ sobre el umbral de despasivación y sobre los aspectos cinéticos del proceso de corrosión en el sistema metal-electrolito. La evaluación del proceso de corrosión ha sido realizada por la técnica de la resistencia de polarización y la espectroscopia de impedancia electroquímica [Anstice, D.J. (2005); Andrade, M.C., González, J.A. (1978); Whitman, G.W., Russell, R.P. (1923); Evans, U.R. (1948)].

7.2 EXPERIMENTAL

7.2.1. MATERIALES Y DISOLUCIONES

La composición del acero utilizado figura en la **tabla IV.1**. El área expuesta de las barras era variable, entorno a los 10-18 cm², siendo éste un dato necesario para realizar las mediciones por unidad de superficie. La limpieza y preparación de los electrodos se realizó como en experimentos anteriores, y tal y como se define en el capítulo Experimental. Se utilizó la misma célula de corrosión y en las mismas condiciones que en los anteriores estudios.

Se preparó una gama de disoluciones que simulan la evolución de la disolución en los poros durante el proceso de corrosión. La tabla VII.1 muestra las características de las disoluciones estudiadas, para los medios básicos, al principio del proceso de corrosión. En esta tabla se aporta la composición química inicial así como los valores del pH inicial y la conductividad de las diferentes disoluciones preparadas. Las disoluciones de la zona básica de pH se prepararon a partir de una disolución de Ca(OH)₂ saturado que tiene un pH de 12,6. Se fue añadiendo progresivamente una disolución de FeCl₂ de concentración 0,2 M a la disolución inicial de Ca(OH)₂ saturado para ir obteniendo los distintos pH desde 11 hasta 7 para cada disolución. Cuando se alcanzaba el pH deseado, se paralizaba la adición de FeCl₂ 0,2M. En la Tabla VII.2 aparece la misma información correspondiente a las disoluciones en ambientes neutros y ácidos, incluyendo la composición, pH inicial y conductividad. Las disoluciones ácidas consisten en una disolución de 0,5 M NaCl para el caso neutro, y disoluciones de FeCl₂ de concentraciones que aumentan (0,02 M, 0,2 M y 2 M) para los casos ácidos, que simulan los ambientes ácidos que se producen en la picadura de corrosión provocada por cloruros. Para cada una de estas disoluciones, se analizaron cinco condiciones diferentes:

- a) sin NaNO₃
 - b) con 0,1M NaNO₃
 - c) con 0,5M NaNO₃
 - d) con 0,1M NaNO₃ durante una semana y entonces se añade NaNO₃ hasta alcanzar una concentración 0,5M
 - e) Desde el principio con 0,5M NaCl y a la semana se añade 0,5M NaNO₃
- La conductividad y el pH se midió varias veces con los mismos medios.

Tabla VII.1. Características de las disoluciones sintéticas en el estudio realizado en la zona básica. *0,1 M NaNO₃ durante una semana y después se añade NaNO₃ hasta alcanzar una concentración 0,5 M. ** Se añade al principio NaCl y una semana después NaNO₃ hasta alcanzar una concentración 0,5 M.

Disolución	NaCl (M)	NaNO ₃ (M)	pH Inicial	pH Final	Conductividad Final (mS/cm)	I _{corr} media (μA/cm ²)
Ca(OH) ₂ sat.	-		12.41	12.61	7.96	3.56
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2M hasta pH 11	-	-	11		4.14	13.3
	-	0.1	11	11.14	12.82	3.00
	-	0.5	11	11.42	28.9	2.81
	-*	0.5	11	11.07		4.11
	0.5**	0.5	11	11.47		8.39
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2M hasta pH 10	-	-	10		4.10	13.64
	-	0.1	10	10.36	14.8	2.76
	-	0.5	10	11.18	43.6	3.36
	-*	0.5	10	10.40		4.83
	0.5**	0.5	10	11.14		8.08
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2M hasta pH 9	-	-	9		4.31	11.88
	-	0.1	9	9.31	12.54	4.42
	-	0.5	9	10.49	41.6	3.32
	-*	0.5	9	10.01		6.61
	0.5**	0.5	9	9.78		12.58
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2M hasta pH 8	-	-	8		2.79	19.23
	-	0.1	8	3.69	12.9	15.40
	-	0.5	8	4.67	43.0	8.94
	-*	0.5	8	4.16		15.04
	0.5**	0.5	8	4.67		12.03
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2M hasta pH 7	-	-	7		2.5	25.44
	-	0.1	7	3.60	11.6	20.00
	-	0.5	7	3.58	24.2	11.99
	-*	0.5	7	3.48		14.30
	0.5**	0.5	7	3.81		16.60

Tabla VII.2. Características de las disoluciones sintéticas en el estudio realizado en la zona ácida. *0,1M NaNO₃ durante una semana y después se añade NaNO₃ hasta alcanzar una concentración 0,5M. **Se añade al principio NaCl y una semana después NaNO₃ hasta alcanzar una concentración 0,5M.

Disolución	NaCl (M)	FeCl ₂ (M)	NaNO ₃ (M)	pH Inicial	pH Final	Conductividad Final (mS/cm)	I _{corr} media (μA/cm ²)
NaCl 0.5 M	0.5	-	-	6.55		45.5	19.58
	0.5	-	0.1	6.49	5.44	63.7	19.51
	0.5	-	0.5	6.3	9.55	102.9	14.36
	0.5*	-	0.5	6.44	8.69		20.90
	0.5**		0.5	6.7	5.65		12.82
FeCl ₂ 0,02M	-	0.02	-	3.49		4.75	35.71
	-	0.02	0.1	3.38	4.2	22.6	17.36
	-	0.02	0.5	3.43	3.29	52.2	35.81
	-*	0.02	0.5	3.31	3.21		17.09
	0.5**	0.02	0.5	3.38	3.21		20.44
FeCl ₂ 0,2 M	-	0.2	-	2.65		31.9	55.28
	-	0.2	0.1	2.63	3.2	43.9	35.15
	-	0.2	0.5	2.72	3.07	67.0	46.46
	-*	0.2	0.5	2.7	3.01		32.67
	0.5**	0.2	0.5	2.69	2.77		32.80
FeCl ₂ 2 M	-	2	-	1.06		136.8	101.03
	-	2	0.1	1.41	1.54	137.8	94.55
	-	2	0.5	1.42	1.41	140.0	122.39
	-*	2	0.5	1.45	1.64		123.01
	0.5**	2	0.5	1.42	1.45		157.25

7.2.2. TÉCNICAS DE MEDIDA

La técnica electroquímica utilizada para medir el nivel de corrosión fue el método de la Resistencia de Polarización (R_p) (descrito en capítulos anteriores). El valor de R_p está relacionado con la I_{corr} por medio de una constante denominada B por Stern [Stern, M. et al. (1957)].

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

La constante B está referida a las constantes de Tafel anódica y catódica, β_a y β_c , respectivamente

Stern estableció que cuando se usa un valor de B medio de 26 mV el máximo error de I_{corr} es de factor 2. Para el caso de acero embebido en el hormigón, el valor de B es de 26 mV [24,25] para un estado activo de la corrosión, mientras que $B = 52$ mV es más apropiado para el acero pasivado. La polarización de electrodo se ha realizado desde $E_{corr} - 10$ mV a $E_{corr} + 10$ mV con un índice de variación de 0.5 mV/s. R_p ha sido calculado como la pendiente de la prueba lineal de la curva de polarización.

Los resultados presentados son el promedio de las dos barras idénticas. A fin de validar los resultados de I_{corr} obtenidos a través de las medidas electroquímicas de R_p , se compararon las pérdidas gravimétricas obtenidas de las nuevas barras mediante la Ley de Faraday.

Las medidas de impedancia también se estudiaron por medio de un Analizador de Frecuencias Autolab. Las frecuencias fueron escaneadas con barridos desde 1 mHz hasta 1 MHz con una amplitud de 10 mV. Los datos de la impedancia fueron constatados usando la función de impedancia Z , definida en la Ecuación siguiente que se corresponde con el sencillo circuito de Randles (**Figura V.1**) [Keddam, M. et al (1981)].

$$Z = R_e + \frac{R_r}{1 + j\omega CR_r}$$

Donde R_e es la resistencia del electrolito, C es la capacitancia del electrodo, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), j es la unidad imaginaria $(-1)^{1/2}$, y R_T es la resistencia de transferencia que se equipara a la resistencia de polarización, R_p obtenida a través de la técnica en corriente continua previamente mencionada (condicionada a que las variaciones de $\pm E$ permanezca suficientemente pequeña). Los espectros de impedancia se realizaron el día antes de la última medida de resistencia de polarización para cada condición y disolución con la intención de no tener ninguna interferencia entre ambas técnicas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7.3. RESULTADOS

7.3.1. ESTUDIO DE CORROSIÓN EN MEDIOS BÁSICOS

La **figura VII.1** muestra los valores del pH de las disoluciones básicas y cómo es modificado por la adición de cierta cantidad de nitrato de sodio.

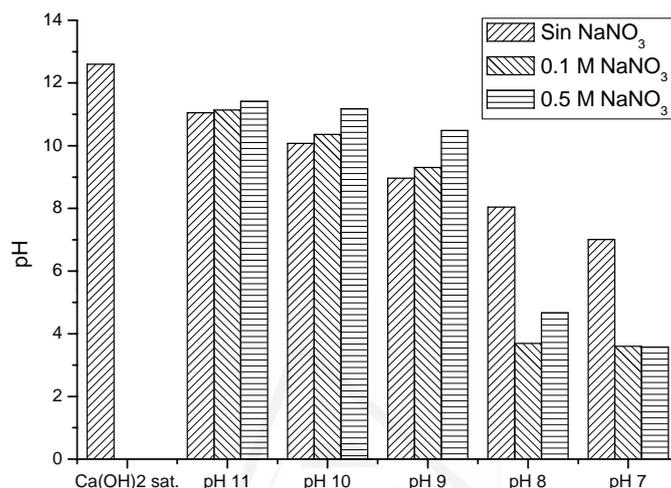


Figura VII.1. Valores de pH en disoluciones básicas con diferentes concentraciones de NO₃⁻.

La adición de nitrato no modifica significativamente los valores del pH en las disoluciones con valores de pH elevados, sólo se observa un leve incremento. Sin embargo para las disoluciones de pH 7 y 8 se produce un descenso de este parámetro cuando se añade nitrato de sodio hasta 0,1M. La mayor adición de nitrato de sodio hasta 0,5M no modifica el pH alcanzado con la concentración de nitrato de sodio más baja.

Las **figuras VII.2.-VII.6.** representan la evolución de la I_{corr} y E_{corr} con el tiempo para los aceros sumergidos en las disoluciones básicas (**tabla VII.1**). Cada uno de los puntos se obtiene como la media de dos electrodos de acero introducidos en cada disolución. La zona rayada representa el límite entre la corrosión activa ($I_{corr} > 0,2 \mu A/cm^2$) y el estado de corrosión pasiva ($I_{corr} < 0,1 \mu A/cm^2$) [Andrade, M.C. et al. (1978)]. La evolución de los niveles de corrosión parece tender hacia valores estables a partir de los veinte días del comienzo de la experiencia.

La **figura VII.2.** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se le ha ido añadiendo FeCl_2 hasta conseguir un pH 11 y diferentes concentraciones de nitrato de sodio (0M, 0,1M y 0,5M). La adición de NaNO_3 0,1M disminuye la I_{corr} de los aceros respecto de los que están introducidos en disoluciones sin nitratos. La adición de NaNO_3 0,5M no muestra diferencias significativas respecto de las concentraciones más bajas de inhibidor. En cuanto a los valores de E_{corr} se puede observar que los aceros en disoluciones con nitrato de sodio, muestran un cambio de E_{corr} hacia valores más positivos, lo cual es coherente con la disminución de la I_{corr} registrada. De nuevo se observaron diferencias mínimas entre los resultados de los aceros con la concentración más baja y más alta de inhibidor.

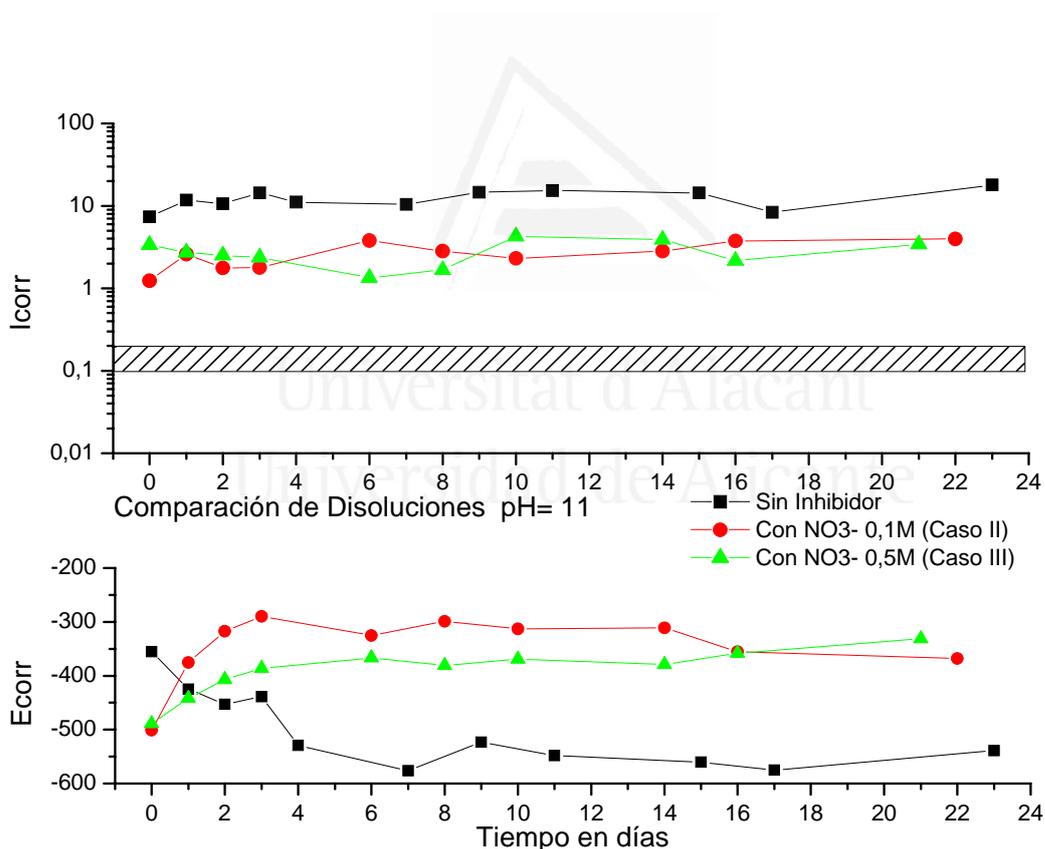


Figura VII.2. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH 11 con diferentes concentraciones de nitrato.

La **figura VII.3** muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} del acero sumergido en disoluciones cuyo pH inicial es 10 y diferentes concentraciones de nitrato de sodio que se ha ido añadiendo (0M, 0,1 M y 0,5 M). En este caso se observado que la tendencia de I_{corr} y E_{corr} es muy similar a las registradas para el caso de la disolución de pH 11. Por lo tanto, el comportamiento del nitrato de sodio es el mismo para estas disoluciones

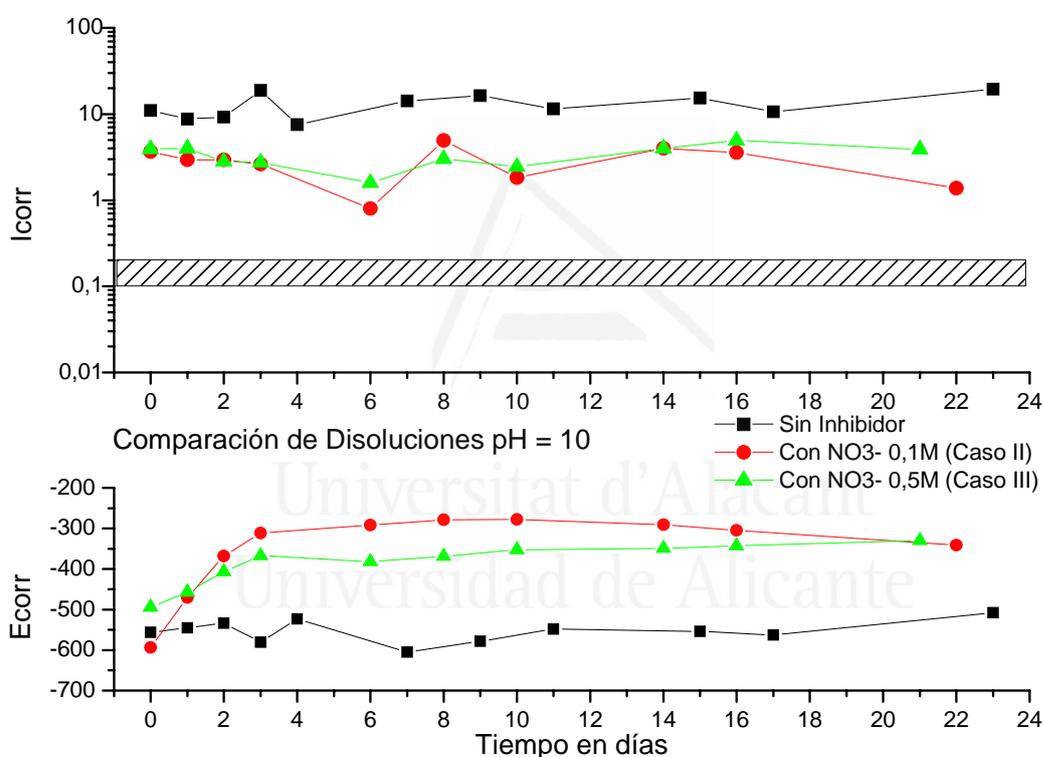


Figura VII.3. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH 10 con diferentes concentraciones de nitrato.

La **figura VII.4** muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} del acero sumergido en disoluciones cuyo pH inicial es 9 y diferentes concentraciones de nitrato de sodio que se ha ido añadiendo (0M, 0,1 M y 0,5 M). Otra vez, de nuevo, para pH 9 se ha observado que la adición de nitrato de sodio 0,1M reduce los valores de I_{corr} y aumenta los valores de E_{corr} como se había apreciado en casos anteriores. Una mayor adición de nitrato de sodio hasta 0,5M no ofrece ninguna mejora en los parámetros de corrosión.

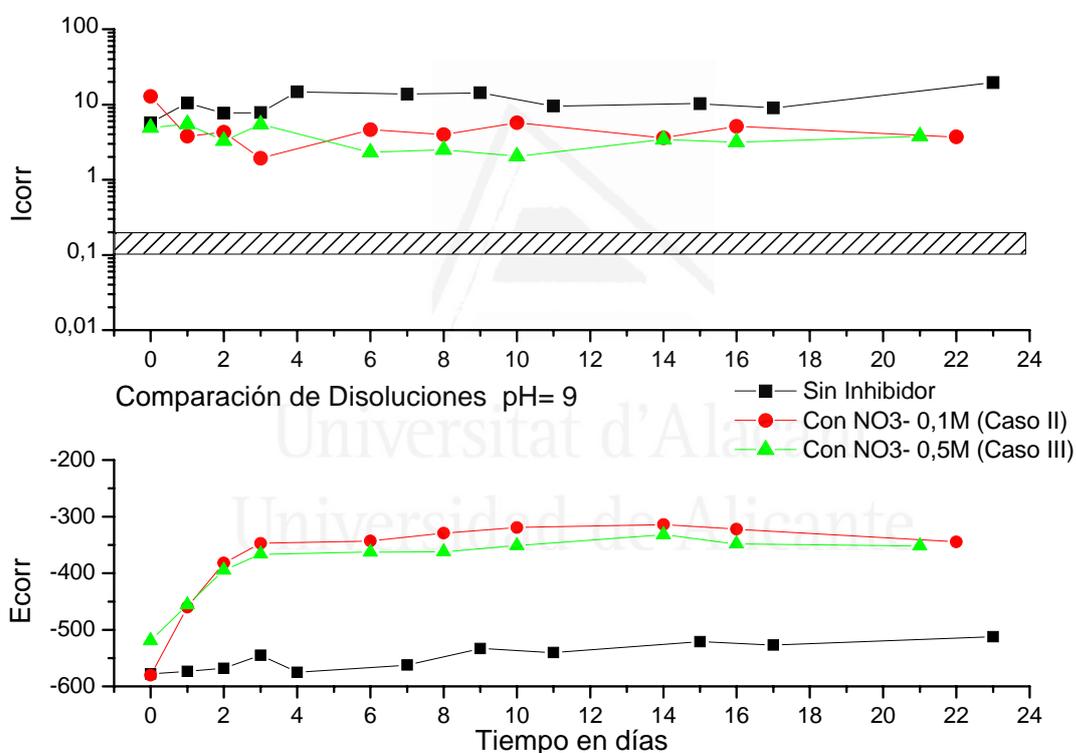


Figura VII.4. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución pH 9 con diferentes concentraciones de nitrato.

La **figura VII.5.** muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} del acero sumergido en disoluciones cuyo pH inicial es 8 y diferentes concentraciones de nitrato de sodio que se ha ido añadiendo (0M, 0,1 M y 0,5 M). En este pH la adición de cantidades más bajas de nitrato de sodio no produce un cambio significativo en la I_{corr} y es necesario aumentar la concentración hasta 0,5M para observar una mejora en el nivel de I_{corr} de los aceros, aunque esta mejora no es tan alta como en las disoluciones anteriores. Los valores de E_{corr} de ambas disoluciones de nitrato de sodio son muy similares (y más altos que respecto de la disolución sin inhibidor), pero esta similitud no se hace evidente en los valores I_{corr} .

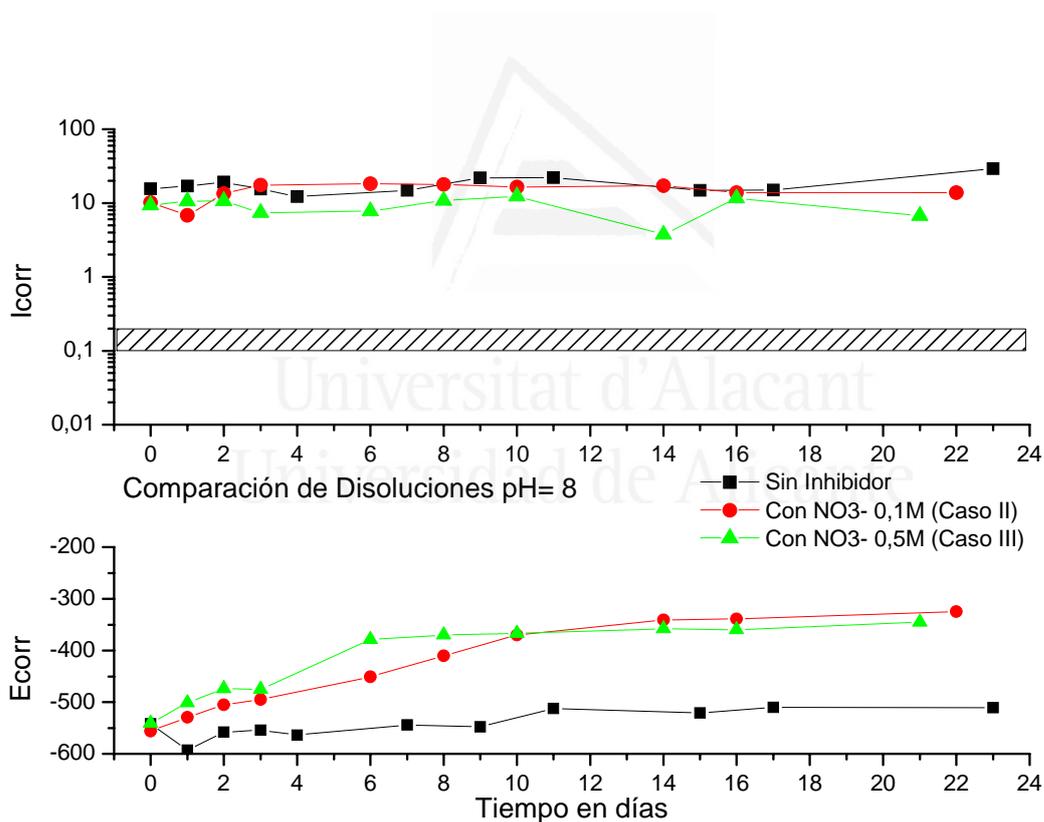


Figura VII.5. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH = 8 con diferentes concentraciones de nitrato.

La **figura VII.6.** muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} del acero sumergido en disoluciones cuyo pH inicial es 7 y diferentes concentraciones de nitrato de sodio que se ha ido añadiendo (0M, 0,1 M y 0,5 M). Para este pH, las tendencias son similares que las mostradas en pH 8: el efecto inhibitor del nitrato de sodio sólo se observó para las concentraciones más altas (0,5M) aunque los valores de E_{corr} sugirieran que la concentración más baja de nitrato de sodio también inhiba en un cierto grado el proceso de corrosión.

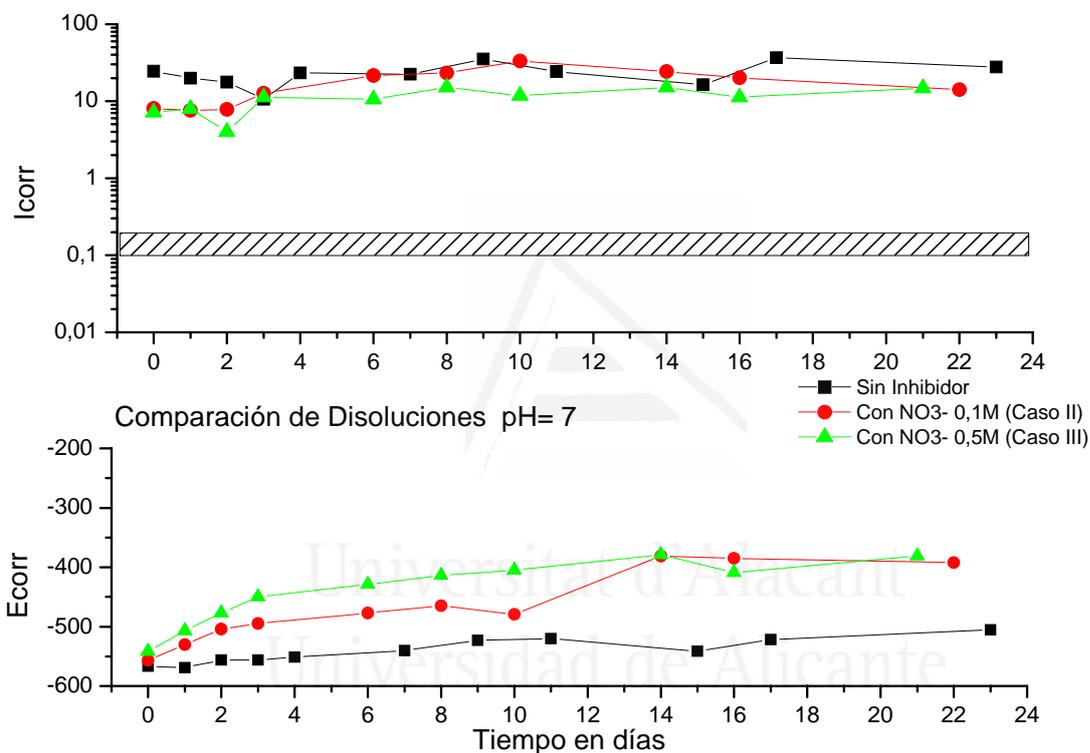


Figura VII.6. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución pH 7 con diferentes concentraciones de nitrato.

Para resumir, puede observarse que la adición de nitrato de sodio produce una reducción del nivel de corrosión, aunque la concentración óptima de inhibidor dependa del pH. Para valores altos de pH, la inhibición tiene lugar con 0.1 M de NaNO_3 , y la concentración más alta de inhibidor no mejora el comportamiento. Sin embargo, para valores de pH 8 y 7, es necesaria una concentración más alta de NaNO_3 , y además, la eficacia de inhibición no es tan elevada como en el caso de disoluciones con pH más altos. Los valores de E_{corr} son muy similares para ambas concentraciones de inhibidor, independientemente del pH, pero esto es un parámetro termodinámico, no cinético, por lo que su importancia es limitada para evaluar el funcionamiento del nitrato de sodio como un inhibidor de corrosión.

En la **figura VII.7**, se representa la evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros sumergidos en disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado a la que se le ha ido añadiendo FeCl_2 0,2M hasta alcanzar un valor del pH en el intervalo de 11 a 7. En este caso la disolución sin nitrato se midió durante 11 días. Después se añadió nitrato de sodio con una concentración 0,1 M y una semana después la concentración se incrementó hasta 0,5M. La primera adición de nitrato 0,1 M produce inicialmente un leve aumento de los valores I_{corr} que progresivamente disminuye, alcanzando valores similares a los que se registraron antes de la adición. El efecto de esta adición también se observa en valores de E_{corr} , cuya tendencia es hacia valores más positivos. La segunda adición de nitrato de sodio (hasta 0.5 M) no modifica considerablemente los parámetros de corrosión.

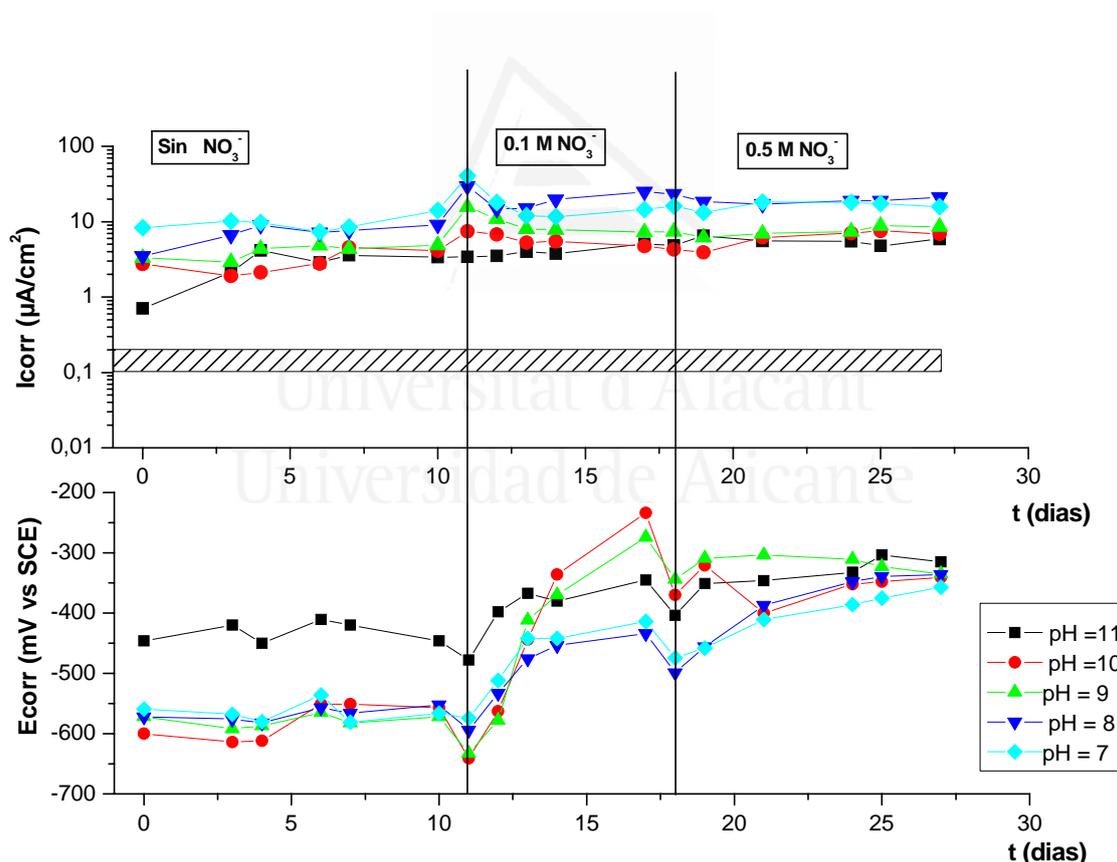


Figura VII.7. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con distintos pH cuando añadimos diferentes concentraciones de nitrato.

Las **figura VII.8** representa los valores medios de I_{corr} para aceros sumergidos en disoluciones básicas (Tabla VII.1) con diferentes concentraciones de nitrato de sodio. Obviamente, puede observarse que la disminución en el pH produce un aumento en el nivel de corrosión cuando no existe ningún inhibidor en la disolución. Los resultados mostrados en la figura 10 constatan estas observaciones previas:

- para valores altos de pH (11-9), la adición de 0.1 M de nitrato de sodio reduce el nivel de corrosión de los aceros, y la adición de 0.5 M de nitrato de sodio no mejora el efecto de inhibición.
- para las disoluciones de pH 8 y 7, donde la corrosión aumenta, se observa claramente el efecto de la concentración de inhibidor, y por lo tanto, cuando la concentración de nitrato de sodio aumenta, el efecto de inhibición se incrementa.

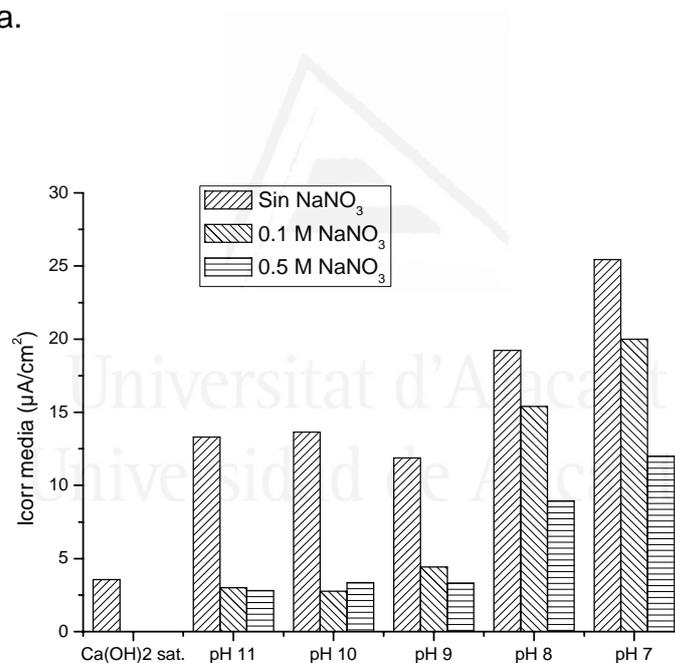


Figura VII.8. Valores medios de I_{corr} para aceros sumergidos en disoluciones básicas con diferentes concentraciones de nitrato de sodio.

7.3.2. ESTUDIO DE CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS

La **figura VII.9.** muestra los valores iniciales del pH de las disoluciones de la **tabla VII.2,** con diferentes concentraciones de Fe^{2+} y y nitrato de sodio. Puede observarse en esta figura que el incremento de la concentración de Fe^{2+} produce una importante disminución en el pH, debido al proceso siguiente después de la oxidación de Fe:

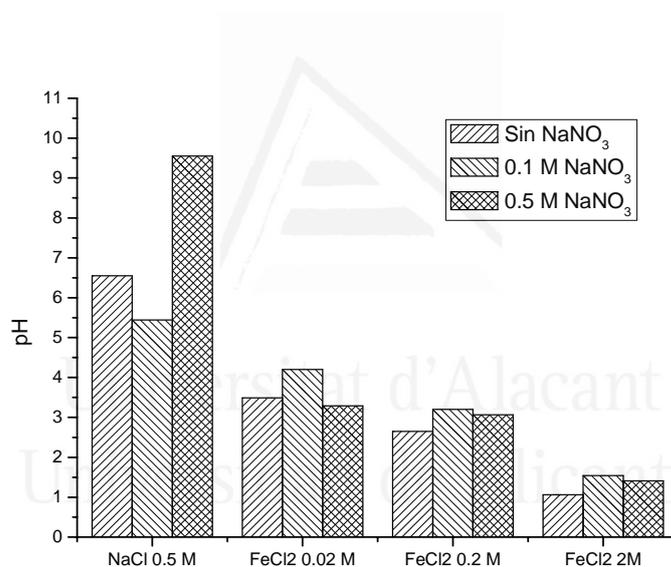


Figura VII.9. Valores iniciales del pH en disoluciones ácidas con diferentes concentraciones de Fe^{2+} y nitrato de sodio.

La adición de nitrato de sodio produce pequeñas variaciones del pH de las disoluciones excepto para el caso de NaCl 0,5M, donde puede observarse que la adición de mayor concentración de nitrato de sodio incrementa el pH inicial de 6,5 a 9,5.

En las **figuras VII.10 a VII.13**, se representa la evolución de la I_{corr} y E_{corr} de aceros sumergidos en disoluciones ácidas (tabla VII.3).

En la **figura VII.10** se representa la evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros introducidos en una disolución 0,5 M NaCl con diferentes concentraciones de nitrato de sodio (0M, 0,1M y 0,5M). Puede observarse que la adición de nitrato produce una reducción en el nivel de corrosión al principio de los ensayos, que no se mantiene, ya que a partir de algunos días después, el nivel de corrosión de las tres concentraciones de nitrato son muy similares. Los valores de E_{corr} sugerirían algún efecto inhibitor a partir de la adición de nitrato de sodio que incrementa los potenciales de corrosión, pero no existe ninguna influencia en el nivel de corrosión.

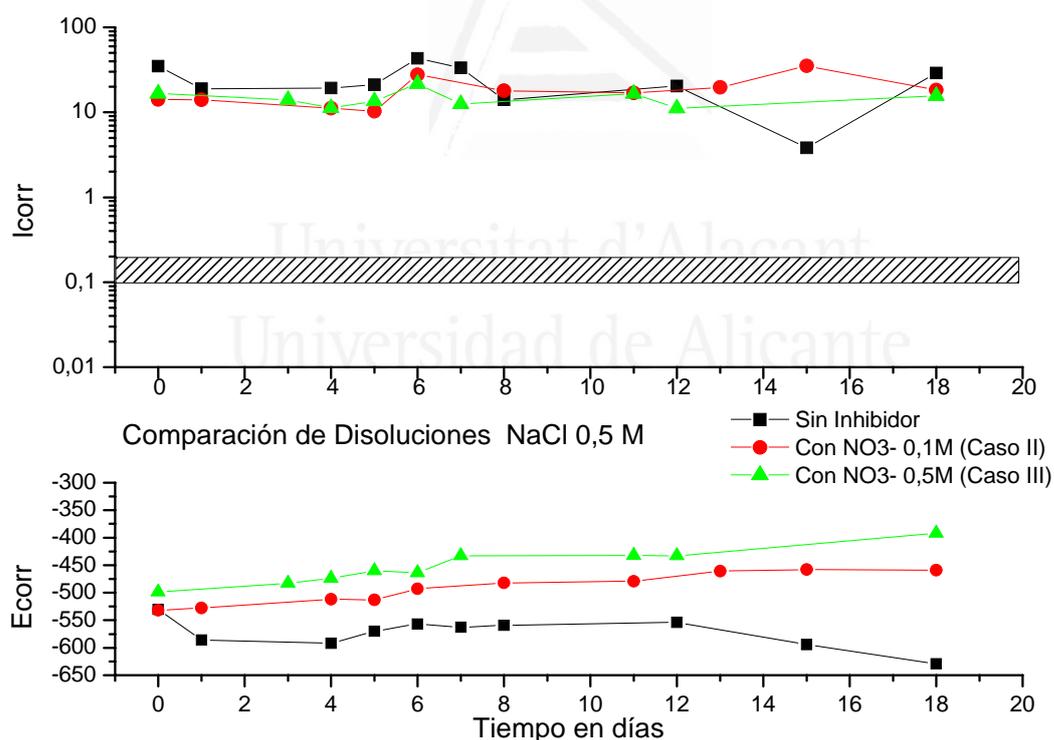


Figura VII.10. Evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros introducidos en una disolución 0,5 M NaCl con diferentes concentraciones de nitrato de sodio.

La **figura VII.11** muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros introducidos en una disolución 0,02 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de $NaNO_3$ (0M, 0,1M y 0,5M). En este caso puede observarse que la adición de bajas concentraciones de $NaNO_3$ puede producir alguna reducción del nivel de corrosión, pero mayor adición hasta 0,5M no tiene ningún efecto inhibitor. Los potenciales de corrosión de los aceros en disoluciones de nitrato de sodio son menos negativos, pero solamente 100 mV, lo que indicaría que el efecto de inhibición es muy limitado.

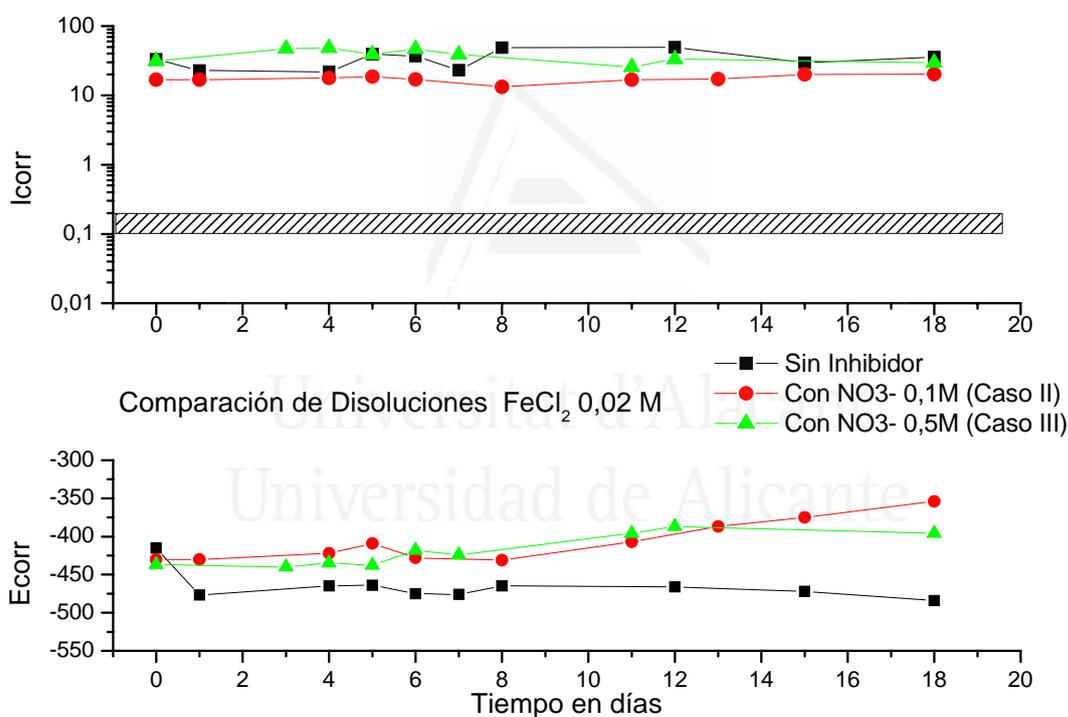


Figura VII.11. Evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros sumergidos en disoluciones 0,02 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de nitrato de sodio.

La **figura VII.12** presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros introducidos en disoluciones 0,2 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de nitrato de sodio (0M, 0,1M y 0,5M). En este caso puede observarse que al final de los ensayos no se encontraron diferencias en los niveles de corrosión entre los aceros, independientemente de la concentración de nitrato de sodio. Otra vez, los valores de E_{corr} de los aceros en disoluciones con inhibidor son ligeramente más altos pero no se traduce en niveles de corrosión más bajos.

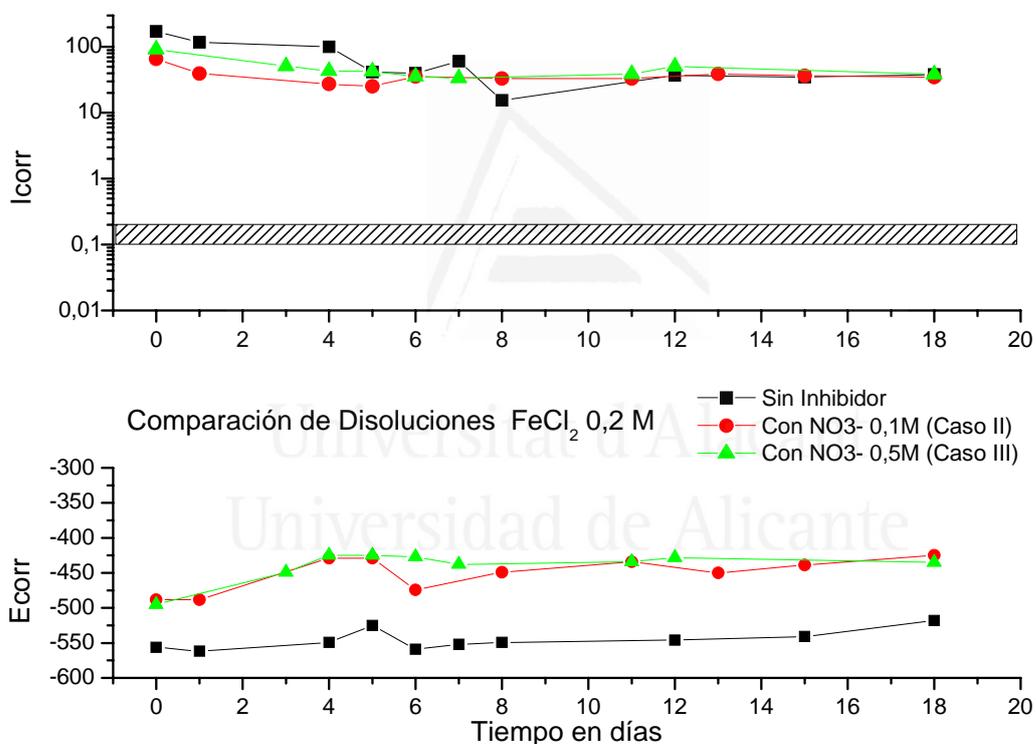


Figura VII.12. Evolución de I_{corr} y E_{corr} en aceros sumergidos en disoluciones 0,2 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de nitrato de sodio.

Finalmente la **figura VII.13** muestra la evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros introducidos en disoluciones 2 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de nitrato de sodio (0M 0,1 M y 0,5 M). No se observó ninguna diferencia de los niveles de corrosión debido a la presencia de nitrato de sodio y tampoco para los potenciales de corrosión. En este caso, la concentración tanto de Cl^- como de H^+ es tan alta que la corrosión se produce rápidamente.

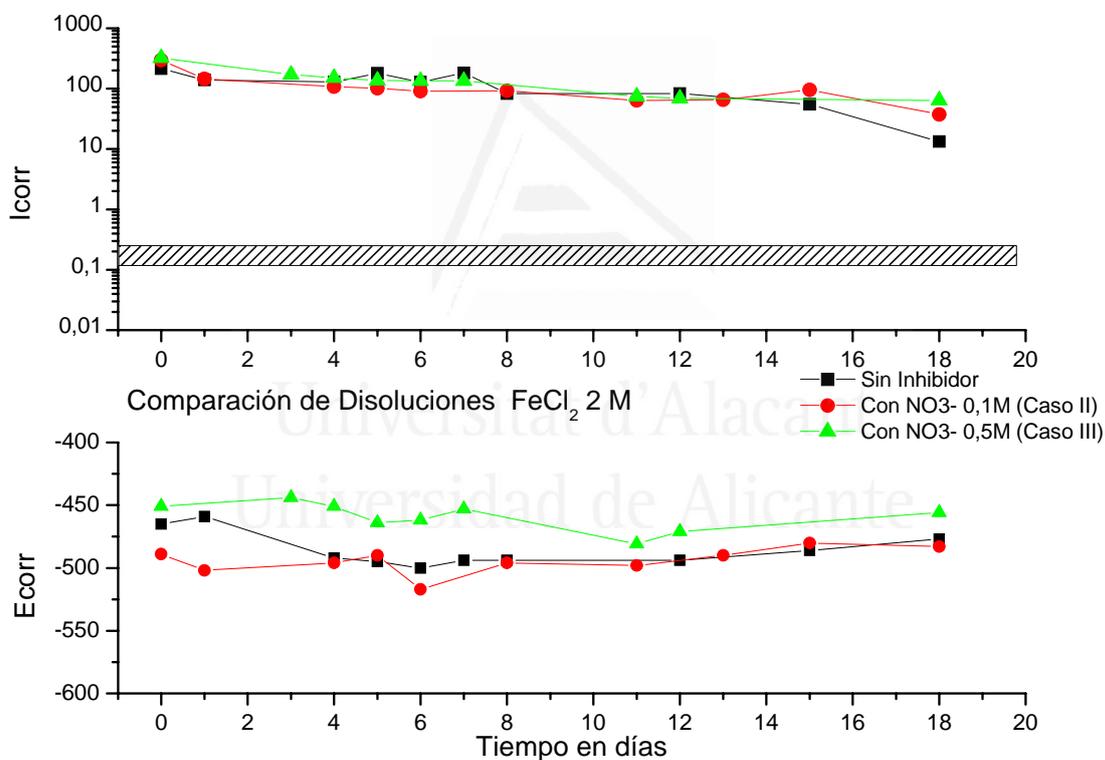


Figura VII.13. Evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros sumergidos en disoluciones 2 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de nitrato de sodio.

La **figura VII.14** presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros sumergidos en disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{+2} y progresiva adición de nitrato. Después de 6 días de medidas sin nitrato de sodio, se añadió a las disoluciones inhibidor 0,1M y 6 días después la concentración aumentó hasta 0,5 M. Después de la primera adición de inhibidor, puede apreciarse un pequeño incremento en los niveles de corrosión pero unos pocos días después tiende a recuperar sus valores iniciales. La segunda adición de inhibidor no modifica los niveles de corrosión registrados para los aceros, independientemente de la disolución considerada. En cuanto a los potenciales de corrosión, puede observarse un progresivo aumento en sus valores hacia valores menos negativos conforme se incrementa la concentración de inhibidor.

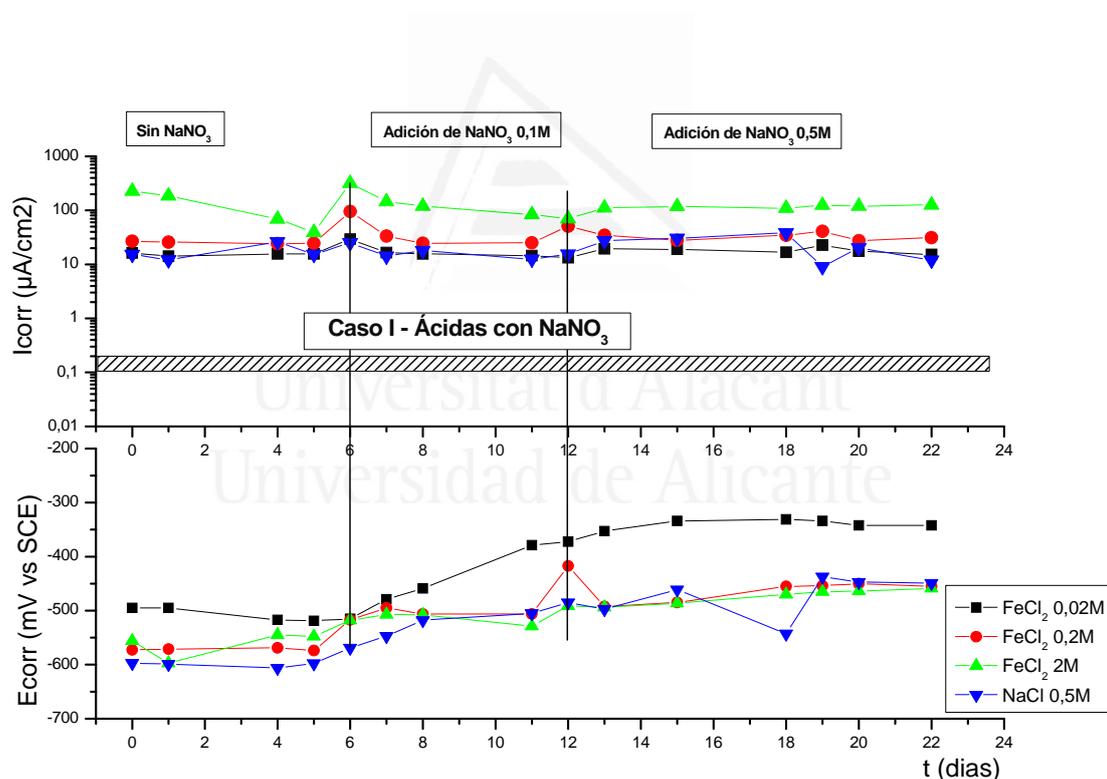


Figura VII.14. Evolución de I_{corr} y E_{corr} de aceros sumergidos en disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{+2} y una progresiva adición de nitrato de sodio

La **figura VII.15.** representa los valores de la I_{corr} Media de aceros sumergidos en disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{2+} y nitrato de sodio. Como resumen de lo anteriormente comentado, puede constatarse que un aumento de la concentración de Fe^{2+} produce niveles de corrosión más altos como una consecuencia de la disminución en el pH de la disolución. Además se ha observado lo siguiente.

a) la adición de nitrato de sodio en bajas cantidades (0,1M) puede reducir el nivel de corrosión de los aceros con la presencia de Fe^{+2}

b) la adición de nitrato de sodio en concentraciones más altas (0,5M) puede reducir ligeramente ó aumentar el nivel de corrosión de los aceros, dependiendo de la concentración de Fe^{+2} , de tal manera que, cuando la concentración de Fe^{+2} es más alta de 0,2M, los niveles de corrosión se incrementan, y cuando es más baja de 0,2M los niveles de corrosión pueden reducirse levemente.

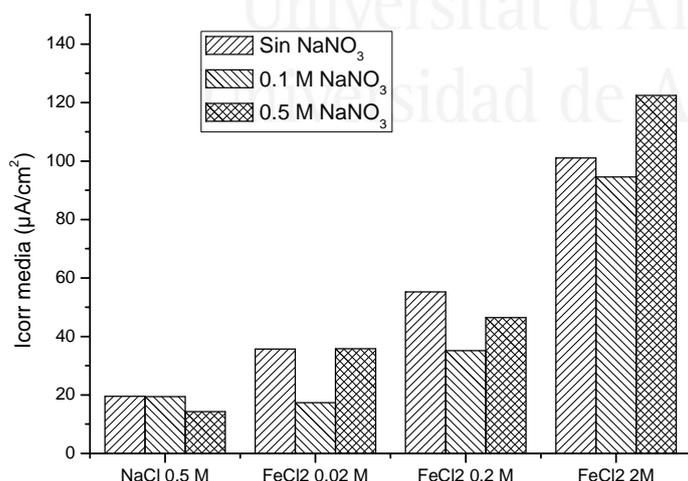


Figura VII.15. Valores de I_{corr} Medios de aceros sumergidos en disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{+2} y nitrato de sodio

7.3.3. PÉRDIDAS DE MASA GRAVIMÉTRICA.

En la **figura vii.16.** se presenta la pérdida de masa electroquímica, calculada por medio de la Ley de Faraday, comparada con la pérdida de masa gravimétrica, y puede observarse que casi todos los puntos están dentro del factor de error aceptado 2. Por lo tanto los valores de B asumidos (26 mV) pueden ser considerados como bastante correctos. Sólo pocos puntos están fuera de la región aceptable. No existe una explicación razonable de la discrepancia y por tanto se atribuye a un posible error experimental (posiblemente a la determinación gravimétrica).

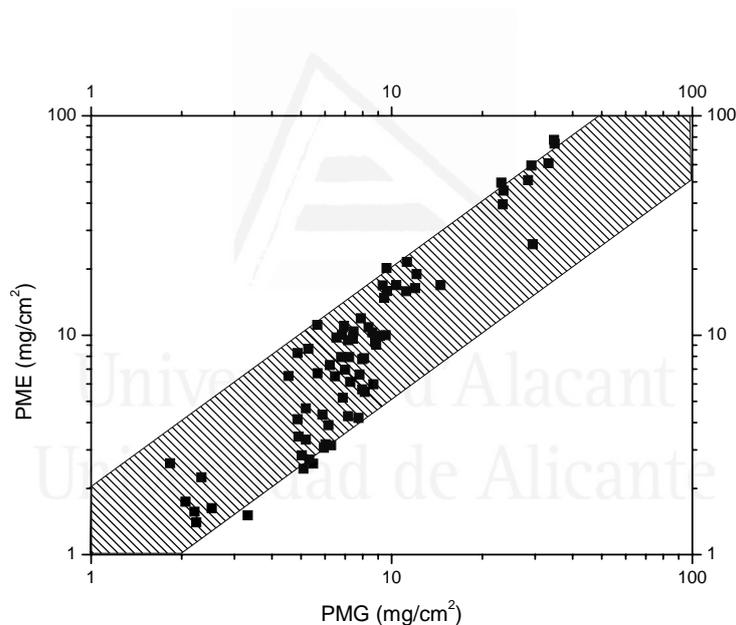


Figura VII.16. Comparación entre la pérdida de masa electroquímica (PME, calculada mediante la Ley de Faraday) y la pérdida de masa gravimétrica, PMG.

7.3.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Las **figuras VII.17.-VII.23.** muestran los diagramas de Nyquist y Bode de armaduras de acero introducidas en las disoluciones anteriormente evaluadas. Estos gráficos fueron usados para calcular R_T (equivalente a la R_p desde la técnica de resistencia de polarización) para cada uno de los sistemas, por aplicación del modelo más simple del circuito de Randles.

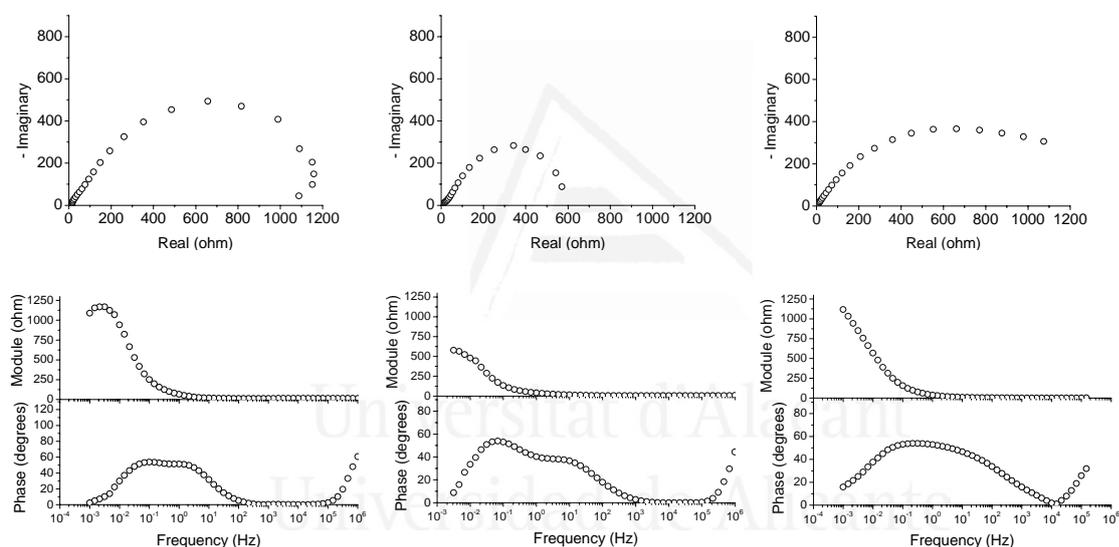


Figura VII.17. Diagramas de Nyquist y Bode de barras de acero introducidas en disoluciones que contienen Ca(OH)_2 con pH 11 y : (izquierda) 0 M NaNO_3 , (centro) 0,1 M NaNO_3 y (derecha) 0,5 M NaNO_3 .

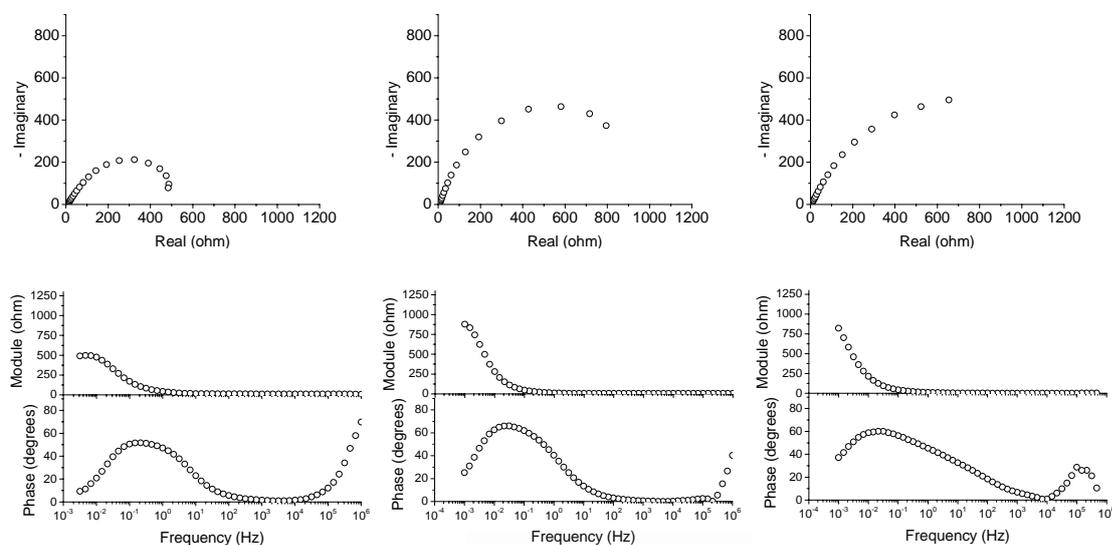


Figura VII.18. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen Ca(OH)_2 con pH 9 y: (izquierda) 0 M NaNO_3 , (centro) 0,1 M NaNO_3 y (derecha) 0,5 M NaNO_3 .

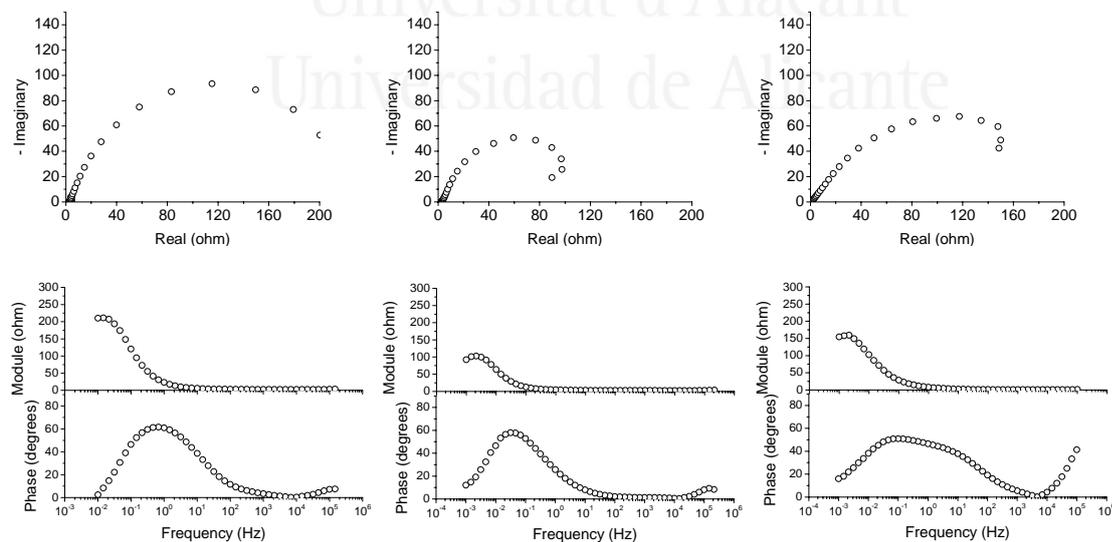


Figura VII.19. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen Ca(OH)_2 con pH 7 y: (izquierda) 0 M NaNO_3 , (centro) 0,1 M NaNO_3 y (derecha) 0,5 M NaNO_3 .

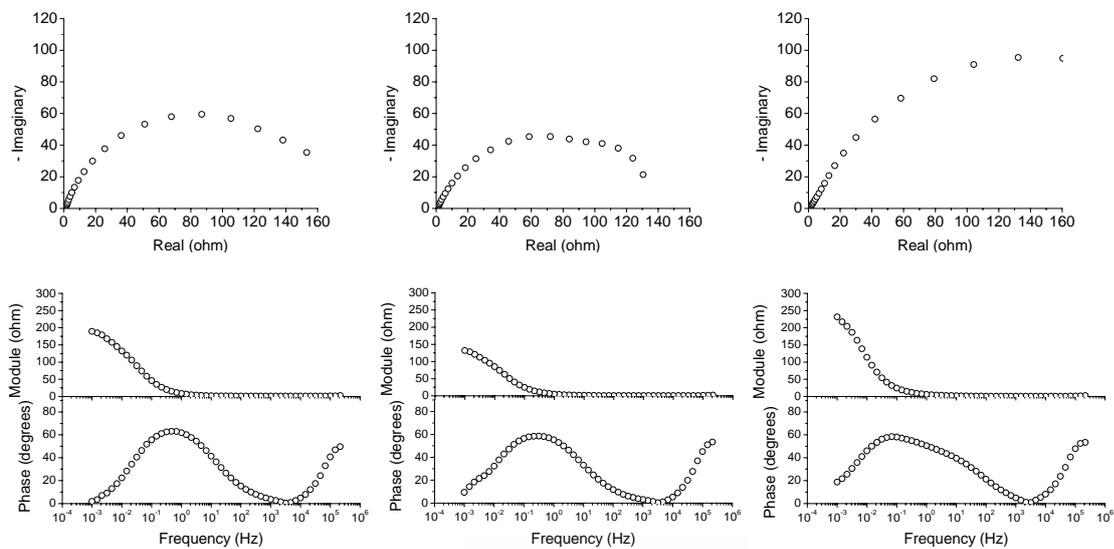


Figura VII.20. Diagramas de Nyquist y Bode de barras de acero introducidas en disoluciones que contienen 0,5 M NaCl y: (izquierda) 0 M NaNO₃, (centro) 0,1 M NaNO₃ y (derecha) 0,5 M NaNO₃.

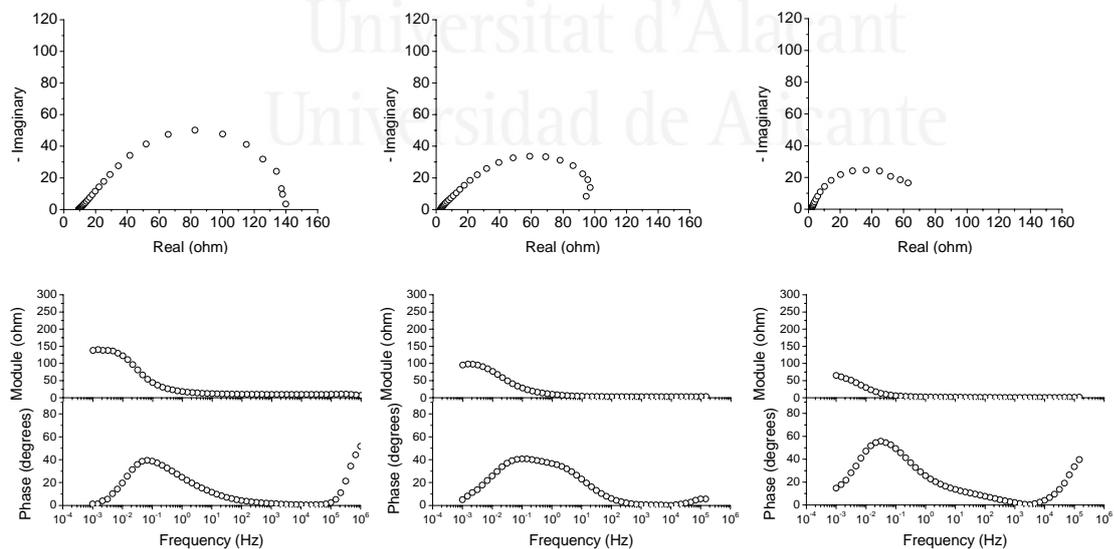


Figura VII.21. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 0,02 M FeCl₂, y: (izquierda) 0 M NaNO₃, (centro) 0,1 M NaNO₃ y (derecha) 0,5 M NaNO₃.

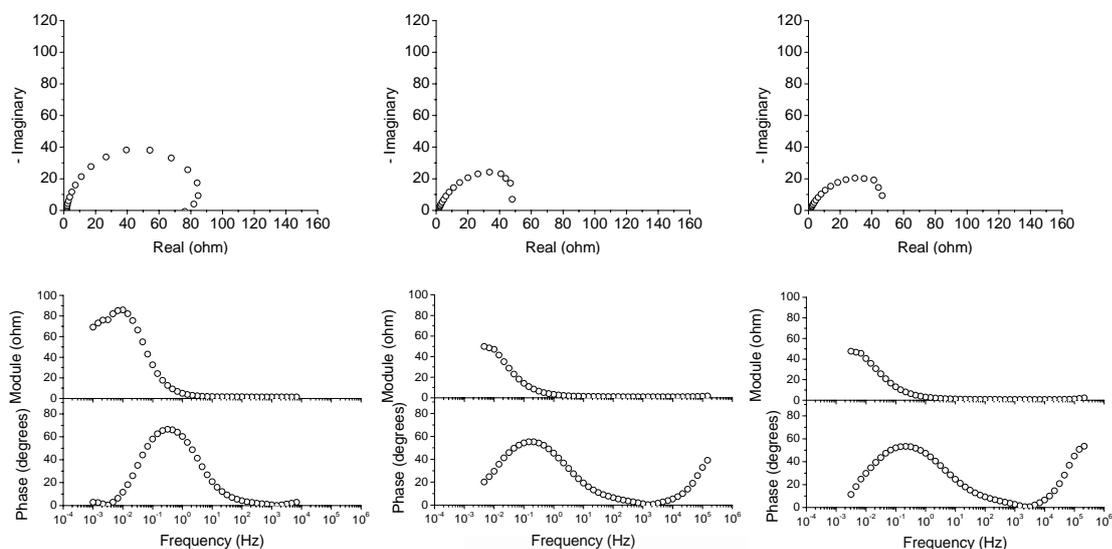


Figura VII.22. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 0,2 M FeCl₂, y: (izquierda) 0 M NaNO₃, (centro) 0,1 M NaNO₃ y (derecha) 0,5 M NaNO₃.

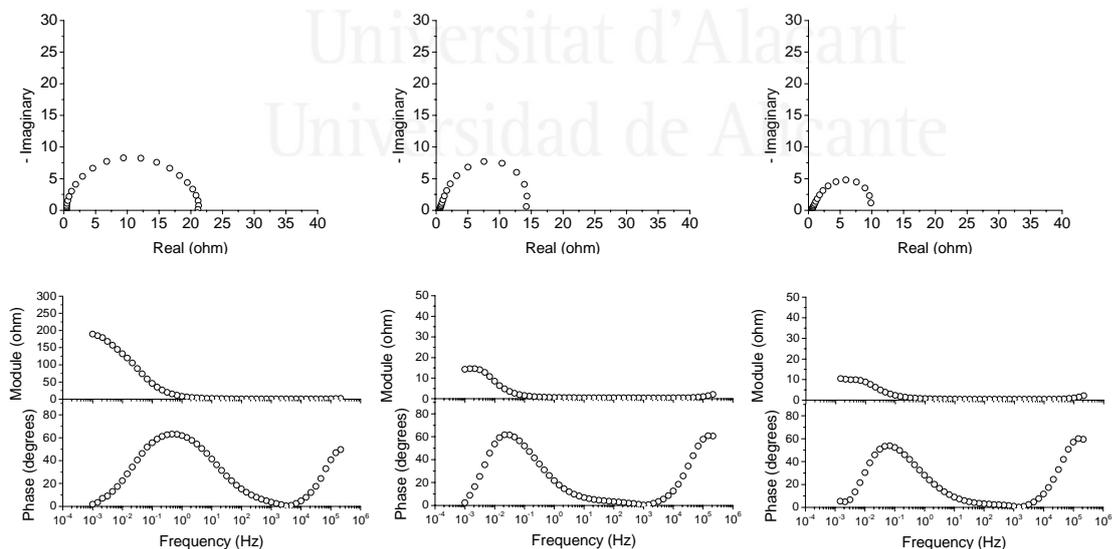


Figura VII.23. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 2 M FeCl₂, y: (izquierda) 0 M NaNO₃, (centro) 0,1 M NaNO₃ y (derecha) 0,5 M NaNO₃.

A partir de los valores de I_{corr} Medios obtenidos mediante la técnica de resistencia de polarización se calcularon los valores de R_p para compararlos con los R_T obtenidos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (**figura VII.24**) tomados de la prueba del circuito de Randles. Puede observarse que aunque la concordancia entre ambas técnicas no es completa, sí que existe una buena correlación entre ellos

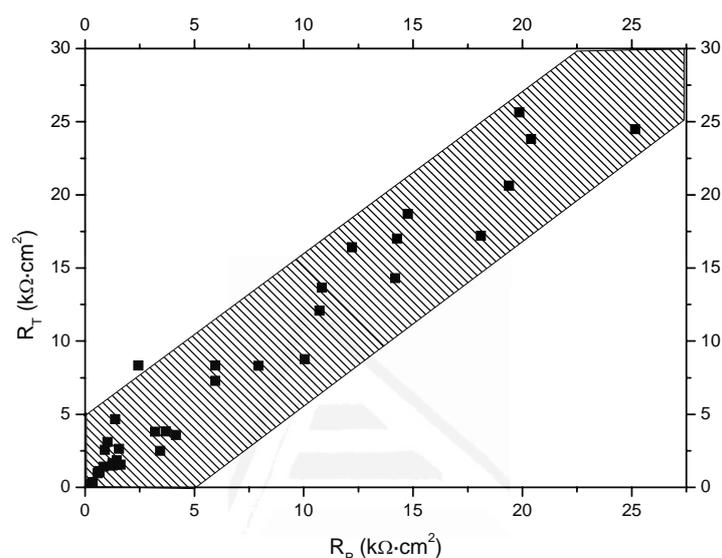


Figura VII.24 .Comparación entre R_p (resistencia de polarización) y R_T (espectroscopia de impedancia electroquímica).

De acuerdo con los valores de la capacitancia, las **figuras VII.25-VII.26** muestran este parámetro para el sistema disolución-electrodo en ambientes básicos y ácidos respectivamente. En las disoluciones básicas preparadas a partir de la adición de FeCl_2 0,2M sobre una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, puede observarse que hay una menor influencia de la presencia del inhibidor cuando el pH es alto (10-11), pero para un intervalo de pH de 7 a 9, el incremento en la concentración de nitrato de sodio se convierte en un incremento de la capacitancia de la interfase disolución-acero. Este comportamiento todavía se observó en disoluciones ácidas, excepto para el sistema más ácido, cuando la capacitancia en la disolución con inhibidor 0,1M es mayor que la observada para la concentración más alta. Además puede apreciarse que una disminución en el pH produce un incremento en la capacitancia para todos los sistemas. La investigación de las razones particulares de la existencia de estas capacitancias está fuera del alcance del presente artículo.

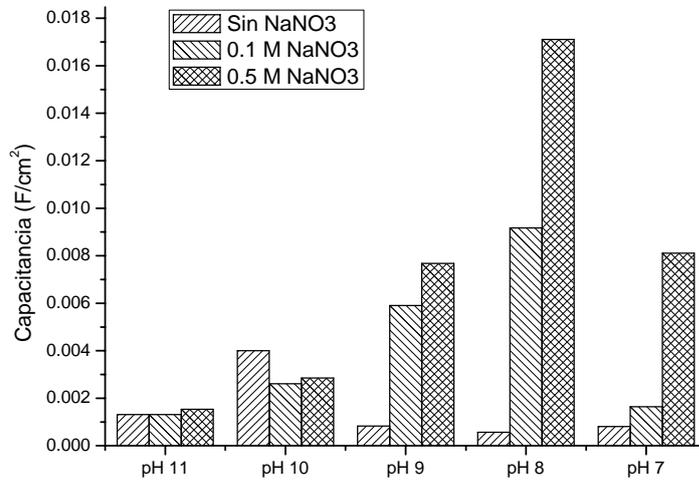


Figura VII.25. Influencia del pH sobre la capacitancia de la doble capa en la interfase entre los electrodos y la disolución en los medios básicos.

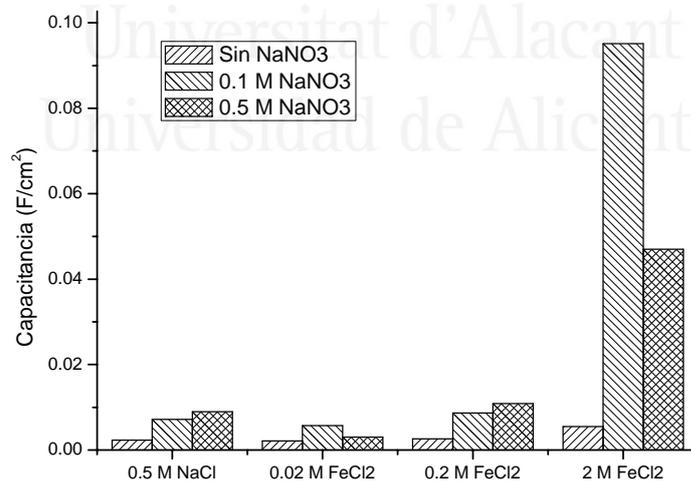


Figura VII.26. Influencia de la concentración de Fe^{2+} sobre la capacitancia de la doble capa en la interfase entre los electrodos y la disolución en los medios ácidos.

7.4. DISCUSIÓN

7.4.1 INFLUENCIA DEL pH EN EL NIVEL DE CORROSIÓN.

La figura **VII.27** muestra la dependencia entre los valores de la I_{corr} media sobre el pH inicial de las disoluciones. La figura 29 también representa los valores obtenidos en trabajos previos en un amplio rango de pH [Garcés, P. et al. (2005); Garcés, P. et al. (2008); Goñi, S. et al. (1990)].

En un trabajo previo se distinguieron tres zonas principales. Los datos presentados aquí en regiones ácidas y neutras muestran bastante coincidencia con los datos aportados con anterioridad. En la figura VII.27 puede observarse que para un pH dado, el valor de I_{corr} puede variar en un orden de magnitud, aunque esta dispersión es similar en cualquiera de las regiones consideradas. A pesar de esta dispersión, la relación entre I_{corr} media y pH es clara.

En la región ácida ($\text{pH} < 5$), la corrosión continúa con la evolución de gas (H_2) y la Intensidad de corrosión aumenta cuando los valores de pH son más bajos. Esto se atribuye a varios efectos: (a) mayor concentración de H^+ , (b) el importante efecto de la evolución del gas que facilita la eliminación de los productos de corrosión de la superficie metálica y (c) la presencia de oxígeno, que también aumenta la intensidad de corrosión como dos procesos catódicos que parecen ocurrir (reducción de oxígeno y H^+). Se encuentra la siguiente relación entre los valores de I_{corr} y el pH cuando el pH está por debajo de 5:

- Para pH por debajo de 5 :

$$\log I_{\text{corr}} = - 0.3529 \text{ pH} + 2.6624$$

En las regiones de pH neutro (pH entre 5 y 9,5) el nivel de corrosión no disminuye mucho con el aumento del valor del pH: permanece aproximadamente constante. El proceso en conjunto es el resultado de dos situaciones: (a) el proceso de corrosión produce iones ferrosos capaces de hidrolizar las moléculas de agua que liberan protones y (b) la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que se forma al reducirse el área efectiva sufriendo la corrosión. El resultado es un cierto efecto amortiguador de la corrosión por lo que permanece bastante constante en este intervalo de pH. La relación que se encontró entre los valores de I_{corr} y de pH entre 5 y 11 sería la siguiente:

- Para pH entre 5 y 11 :

$$\log I_{\text{corr}} = - 0.1322 \text{ pH} + 2.0586$$

Se pudo encontrar una correlación adicional en la región básica para pH por encima de 11. En este caso la Figura 29 muestra una severa disminución del $\log I_{\text{corr}}$ cuando el pH disminuye debido a la pasivación de las barras de acero en un medio tan básico. La tendencia puede modelizarse con la siguiente ecuación:

- Para pH por encima de 11 :

$$\log I_{\text{corr}} = - 0.5202 \text{ pH} + 6.5360$$

Sin embargo, el conjunto del rango de pH puede ajustarse a una ecuación polinómica como puede observarse en la Figura 30 con la siguiente expresión:

- Para cualquier pH:

$$\log I_{\text{corr}} = - 0.0053 \text{ pH}^3 + 0.1118 \text{ pH}^2 - 0.8152 \text{ pH} + 3.1213$$

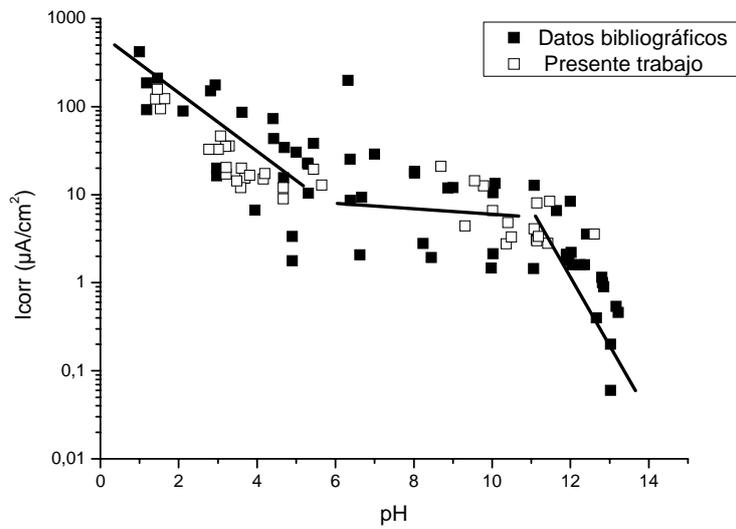


Figura VII.27. Relación entre I_{corr} media y pH. Datos bibliográficos a partir de [Garcés, P. et al. (2005); Garcés, P. et al. (2008); Goñi, S. et al. (1990)].

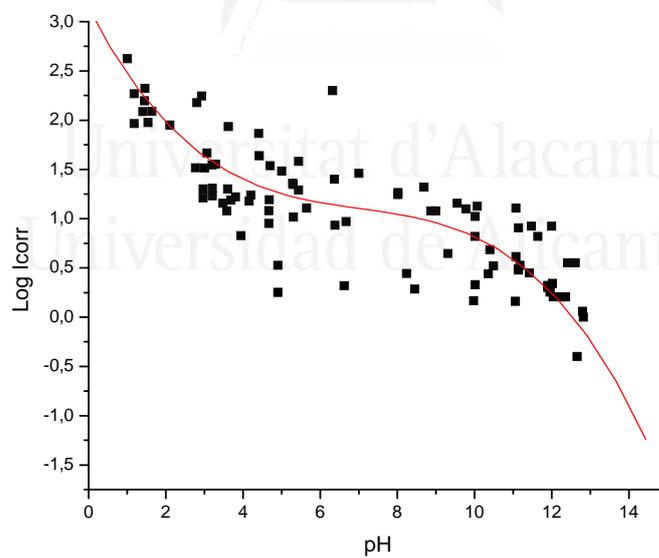


Figura VII.28. Relación polinómica entre el logaritmo de I_{corr} Media y pH.

7.4.2 RELACIÓN ENTRE EL NIVEL DE CORROSIÓN Y LA RELACIÓN [Cl⁻]/[OH⁻]

Cuando se presentan los valores de I_{corr} Medios como una función de la relación [Cl⁻]/[OH⁻] pueden diferenciarse dos en vez de las tres regiones identificadas, como se representa en la **figura VII.29**. En las regiones ácidas y neutras, la I_{corr} Media disminuye ligeramente cuando baja la relación [Cl⁻]/[OH⁻] hacia 10^2 . Sin embargo para valores de [Cl⁻]/[OH⁻] < 10^2 (pH alrededor de 9,5) se nota una marcada dependencia de la I_{corr} media con la relación [Cl⁻]/[OH⁻], mostrando un fuerte carácter competidor de ambos iones cuando el acero está cubierto por una capa pasivante. Se puede deducir entonces, ya que la armadura se encuentra en una región alcalina, los valores de I_{corr} , después de la pasivación se incrementan uno ó dos grados de magnitud cuando la acidificación disminuye los valores de pH alrededor de 9,5 – 10. Para valores incluso menores de pH, el progresivo incremento de I_{corr} es menos sensible a la relación [Cl⁻]/[OH⁻]. Así que las siguientes ecuaciones pueden estar de acuerdo a estos parámetros:

$$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] \text{ por debajo de } 10^2 \quad \log I_{corr} = 0.6721 \log [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] - 0.4799$$

$$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] \text{ por encima de } 10^2 \quad \log I_{corr} = 0.1524 \log [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] + 0.1319$$

Los resultados obtenidos en este trabajo apuntan a la tendencia observada en artículos anteriores [Garcés, P. et al. (2005); Garcés, P. et al. (2008); Goñi, S. et al. (1990)] indicando de nuevo, que al inicio de la etapa del proceso de corrosión, la adición de nitratos puede reducir el nivel de corrosión de las armaduras.

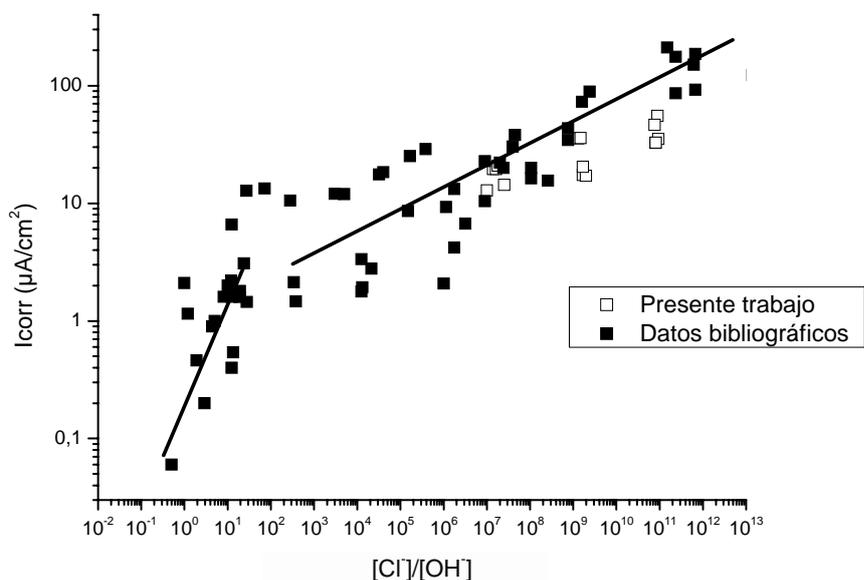


Figura VII.29. Relación entre el nivel de corrosión y el cociente $[Cl^-]/[OH^-]$. Datos bibliográficos a partir de [Garcés, P. et al. (2005); Garcés, P. et al. (2008); Goñi, S. et al. (1990)].

7.4.3. EL NITRATO DE SODIO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN.

Se ha observado que la presencia de nitrato en cantidades de hasta 0,1 M puede producir una disminución en el nivel de corrosión del acero introducido en todas las disoluciones preparadas en este estudio, especialmente en disoluciones básicas y ácidas. Una mayor adición de nitrato de sodio no siempre implica una mejora del efecto de inhibición, y puede afectar incluso negativamente aumentando el nivel de corrosión. Si la concentración de Fe^{+2} es menor de 0,02 M (lo que se puede relacionar con el estado inicial de la formación de picaduras), la adición de nitrato de sodio hasta 0,5 M puede reducir el nivel de corrosión, aunque no tanto como la adición de 0,1M Si la concentración de Fe^{+2} es mayor de 0,02M (lo que se relaciona con un estado más avanzado de la corrosión), la adición de cualquier concentración de nitrato de sodio no reduce el nivel de corrosión. Incluso más, si la cantidad de nitrato de sodio añadida es demasiado alta, se puede observar un aumento en el nivel de corrosión.

7.5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de esta investigación, referente al estudio del efecto inhibitor del nitrato de sodio sobre el nivel de corrosión de aceros sumergidos en disoluciones que simulan la evolución de una picadura de corrosión en un proceso de corrosión provocado por cloruros, se pueden presentar las siguientes conclusiones:

- En ambientes básicos, la adición de nitrato de sodio 0,1M reduce el nivel de corrosión. Mayores adiciones de inhibidor no proporciona diferencias significativas.
- En ambientes ácidos, la adición de nitrato de sodio no tiene una influencia importante sobre el nivel de corrosión del acero.
- La adición de nitrato de sodio ha demostrado un efecto inhibitor del proceso de corrosión sobre el acero cuando los cloruros y la concentración de protones no son altas (estado inicial de la formación de picaduras) y una concentración 0,1M de inhibidor es suficiente para reducir el nivel de corrosión. Mayores adiciones no implican más inhibición de la corrosión.
- Si la picadura de corrosión ha tenido tiempo para desarrollarse, es decir, altas concentraciones de Fe^{+2} y Cl^- , la adición de nitrato de sodio no tiene efectos significativos sobre el proceso de corrosión y es incapaz de reducir niveles de corrosión.

Capítulo 8.
**EFEECTO DEL HEXAMETILTETRAAMINA EN LA
CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN
DISOLUCIONES QUE SIMULAN LOS
AMBIENTES ELECTROLÍTICOS DE LOS
MICROPOROS DEL HORMIGÓN EN LA
CORROSION POR PICADURA.**

Pensar es más interesante que saber, pero menos interesante que mirar.

Johann Wolfgang Goethe

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8. EFECTO DEL HEXAMETILTETRAAMINA EN LA CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN DISOLUCIONES QUE SIMULAN LOS AMBIENTES ELECTROLÍTICOS DE LOS MICROPOROS DEL HORMIGÓN EN LA CORROSION POR PICADURA.

8.1. INTRODUCCION BREVE DEL CAPITULO.

Los inhibidores orgánicos usados en la protección del acero en hormigón son habitualmente aminas, alcanolaminas (AMA), y sus sales con ácidos orgánicos e inorgánicos [Söylev, T.A. et al. (2008)].

Los inhibidores de corrosión orgánicos suelen ser agentes quelantes, los cuales se pueden unir a átomos metálicos formando complejos heterocíclicos [Nmai,C.K. (2004)]. Estos anillos se forman como resultado de la unión entre dos o más grupos funcionales del inhibidor (tales como $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOH$ y $-SO_3H$) y al catión metálico. Algunos estudios [Wombacher, F. et al. (2004)] han descrito que estos inhibidores y los radicales asociados forman una capa sobre la superficie del acero, que cubre completamente tanto las zonas anódicas como las catódicas y por lo tanto se denominan inhibidores de tipo mixto.

Por otra parte, otros estudios [Jamil, H.E. et al. (2004); Jamil, H.E. et al. (2005)] han sugerido que este tipo de inhibidores actúan principalmente en la actividad anódica y causan un aumento en el potencial de corrosión. Además algún estudio ha sugerido que en el caso de dimetiletanolamina y etanolamina [Gaidis, J.M. (2004)] que estos compuestos pueden controlar la corrosión atacando la actividad catódica, bloqueando los sitios donde el oxígeno toma los electrones y se reduce a hidroxilos.

No obstante, la mayoría de las evidencias apuntan hacia la capacidad que tienen este tipo de compuestos para formar películas, cuya composición y espesor dependen de la concentración de inhibidor [Welle, A. et al. (1997); Jamil, H.E. et al. (2003)]. De acuerdo con estos estudios, los inhibidores tipo AMA desplazan (debido a su fuerte unión con el metal) a las especies iónicas de la superficie del acero oxidado, en particular a los cloruros, y forman una película pasivante duradera [Welle, A. et al. (1997); Jamil, H.E. et al. (2003)].

8.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.

8.2.1. MATERIALES Y DISOLUCIONES

Se utilizó barras de acero corrugado. La composición del acero empleado se ofrece en la **tabla IV.1**. El área expuesta de las barras fue variable, en torno a los 10-18 cm², siendo éste un dato determinado con exactitud para cada caso. Las barras se limpiaron en una disolución de HCl : H₂O 1:1 con hexametiltetraamina, lijados con papel lija y desengrasados con acetona. Se utilizó cinta adhesiva para limitar el área expuesta; siempre en similares condiciones que las definidas en el capítulo 4 (Fase Experimental).

La célula de corrosión, coincide con los capítulos anteriores (figura IV.2): dos electrodos de acero idénticos y un electrodo auxiliar de carbono se introdujeron en cada célula. El valor de I_{corr} ofrecido se corresponde siempre a la media de los valores de estos dos aceros en cada caso.

Se preparó una gama de disoluciones que simulan la evolución de la disolución en los poros en el proceso de una picadura de corrosión. La **tabla VIII.1** muestra las disoluciones estudiadas, para los casos de medios básicos. Se aporta la composición química inicial así como los valores del pH inicial y la conductividad de las diferentes disoluciones preparadas. Las disoluciones de la zona básica de pH se prepararon a partir de una disolución de Ca(OH)₂ saturado que tiene un pH de 12,6, a la que se le fue añadiendo progresivamente una disolución de FeCl₂ de concentración 0,2 M para ir obteniendo los distintos pH desde 11 hasta 7. En la **tabla VIII.2** se muestra las principales características de las disoluciones para el estudio de la zona de pH ácidos, las cuales consisten en 0,5 M NaCl (simulando la concentración de agua marina, con pH neutro) considerando que la disolución alrededor de las partículas de la armadura alcanzará la composición del agua marina a largo plazo, y disoluciones de FeCl₂ de concentraciones 0,02 M, 0,2 M y 2 M simulando los ambientes de picadura producidos por disoluciones de cloruro.

Se prepararon cinco casos de estas disoluciones:

- a) sin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (Inicio del Caso I)
- b) con 3 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (Caso II)
- c) con 15 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (Caso III)
- d) con 3 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ durante una semana y entonces se añade $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ hasta alcanzar una concentración 15gr/l (Caso I)
- e) Desde el principio con NaCl y a la semana se añade 15 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (Caso IV)

La conductividad y el pH se medió varias veces durante el proceso y al final de cada ensayo. Para medir el pH se utilizó un pH-metro modelo Crison 2002 y un electrodo combinado para intervalo de pH entre 0-14. Las medidas de conductividad fueron tomadas con un conductímetro modelo Crison 525.

Tabla VIII.1. Características de las disoluciones sintéticas en el estudio realizado en la zona básica. *3 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ durante una semana y después se añade $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ hasta alcanzar una concentración 15 gr/l. ** Se añade al principio NaCl y una semana después $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ hasta alcanzar una concentración 15 gr/l.

Disolución	NaCl (M)	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (gr/l)	pH Inicial	pH Final	Conductividad Final (mS/cm)	Icorr media ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat.	-	-	13.19	12.88	7.96	1,84
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + FeCl_2 0.2 M hasta pH 11	-	-	11		4.26	7,26
	-	3	11	8.06	4.1	11,16
	-	15	11	7.98	3.9	9,37
	-*	15	11	8.24		8,31
	0.5**	15	11	8.02		17,11
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + FeCl_2 0.2 M hasta pH 10	-	-	10		3.98	10,35
	-	3	10	8.27	3.7	8,95
	-	15	10	8.27	3.5	11,57
	-*	15	10	8.26		10,42
	0.5**	15	10	8.32		21,73
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + FeCl_2 0.2 M hasta pH 9	-	-	9		4.14	6,93
	-	3	9	7.35	4.01	12,59
	-	15	9	7.94	3.8	11,45
	-*	15	9	7.77		8,38
	0.5**	15	9			33,68
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + FeCl_2 0.2 M hasta pH 8	-	-	8		4.73	20,47
	-	3	8	5.97	4.29	21,31
	-	15	8	6.44	3.88	24,12
	-*	15	8	6.51		21,73
	0.5**	15	8	6.6		38,87
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + FeCl_2 0.2 M hasta pH 7	-	-	7		11.88	37,87
	-	3	7	5.82	11.3	45,85
	-	15	7	6.2	10.8	37,87
	-*	15	7	6.21		37,87
	0.5**	15	7	6.24		43,39

Tabla VIII.2. Características de las disoluciones sintéticas en el estudio realizado en la zona ácida. *3 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ durante una semana y después se añade $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ hasta alcanzar una concentración 15 gr/l. **Se añade al principio NaCl y una semana después $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ hasta alcanzar una concentración 15 gr/l.

Disolución	NaCl (M)	FeCl ₂ (M)	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (gr/l)	pH Inicial	pH Final	Conductividad Final (mS/cm)	Icorr media ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
NaCl 0.5 M	0.5	-	-	6.55		42.2	19,77
	0.5	-	3	6,32	7.49		21,16
	0.5	-	15	6,32	7.91		17,86
	0.5*	-	15	6,55	7.85		20,74
	0.5**		15	6,92	9.23		20,51
FeCl ₂ 0,02M	-	0.02	-	3.49		2.8	34,74
	-	0.02	3	5,3	5.67	2.7	52,54
	-	0.02	15	5,3	6.16	2.6	51,41
	-*	0.02	15	3,49	6.16		41,59
	0.5**	0.02	15	3,5	6.25		71,12
FeCl ₂ 0,2 M	-	0.2	-	2.65		18.8	47,02
	-	0.2	3	4,41	5.04	19.7	104,01
	-	0.2	15	4,41	5.32	19.1	153,72
	-*	0.2	15	2,65	5.74		54,96
	0.5**	0.2	15	2,64	5.78		78,41
FeCl ₂ 2 M	-	2	-	1.06		92.4	92,05
	-	2	3	2,81	2.12	86.0	21,69
	-	2	15	2,81	3.35	63.1	9,39
	-*	2	15	1,06	4.58		74,66
	0.5**	2	15	1,06	4.43		65,53

8.2.2. Técnicas de medida

Al igual que en los demás casos la técnica electroquímica utilizada para medir la intensidad de corrosión fue el método de la resistencia de polarización (R_p), siendo R_p la pendiente de la curva de polarización alrededor del potencial de corrosión .

Durante el experimento, se midió periódicamente a velocidad de corrosión y el potencial de corrosión (E_{corr}). Los resultados son el promedio de las dos barras de acero de la célula. En los resultados obtenidos, el valor I_{corr} promedio se usó como indicador de la velocidad de corrosión. Las medidas de impedancia también se estudiaron por medio de un analizador de frecuencias Autolab y los datos de la impedancia fueron constatados usando la función de impedancia Z , definida en el circuito de Randles. La técnica de medida utilizada fue similar a la de los demás estudios.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8.3. RESULTADOS

8.3.1 ESTUDIO DE CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS

La **figura VIII.1.** muestra los valores del pH de las disoluciones con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

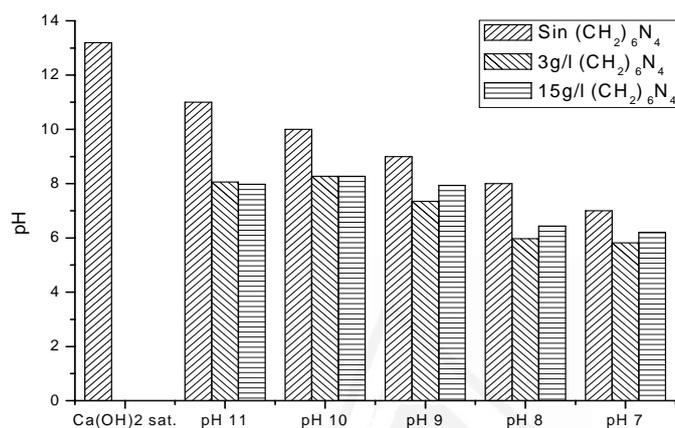


Figura VIII.1. Valores de pH en disoluciones con diferentes concentraciones $(CH_2)_6N_4$.

La adición de $(CH_2)_6N_4$ produce una variación del pH en todas las disoluciones, de tal manera que para la menor concentración de hexametiltetraamina todas las disoluciones disminuyen su pH. Para una adición de $(CH_2)_6N_4$ hasta una concentración cinco veces mayor, el pH apenas varía en la zona más básica ó incluso aumenta en la zona más neutra.

De la **figura VIII.2** a la **figura VIII.6**, se ha representado la evolución de la I_{corr} y E_{corr} con el tiempo para los aceros sumergidos en las disoluciones básicas (**tabla VIII.1**). Cada uno de los puntos es la media de dos electrodos de acero. La zona rayada representa el límite entre la corrosión activa ($I_{corr} > 0,2 \mu A/cm^2$) y la despreciable ($I_{corr} < 0,1 \mu A/cm^2$), como se ha justificado previamente [**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]. Las intensidades de corrosión registradas se desarrollan con el tiempo de tal manera que la tendencia general es permanecer relativamente estable a partir de aproximadamente los veinte días del comienzo de la experiencia.

En la **figura VIII.2.** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se le ha ido añadiendo FeCl_2 hasta conseguir un pH 11 sin hexametiltetraamina, y con 3 gr/l y 15 gr/l de hexametiltetraamina. Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $2,32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin hexametiltetraamina, $9,96 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 3 gr/l de hexametiltetraamina y $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 15 gr/l de hexametiltetraamina. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $9,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $18,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $7,36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. El añadido inicial de 3 gr/l hexametiltetraamina no incide en el nivel de corrosión o incluso aumenta, y al aumentar la concentración hasta 15 gr/l hexametiltetraamina disminuye el nivel de corrosión. La actuación del inhibidor en el proceso de propagación de la corrosión va haciendo que ésta disminuya con el aumento de la concentración. El proceso de variación de los potenciales hace que éstos tiendan hacia valores más positivos con la adición de inhibidor.

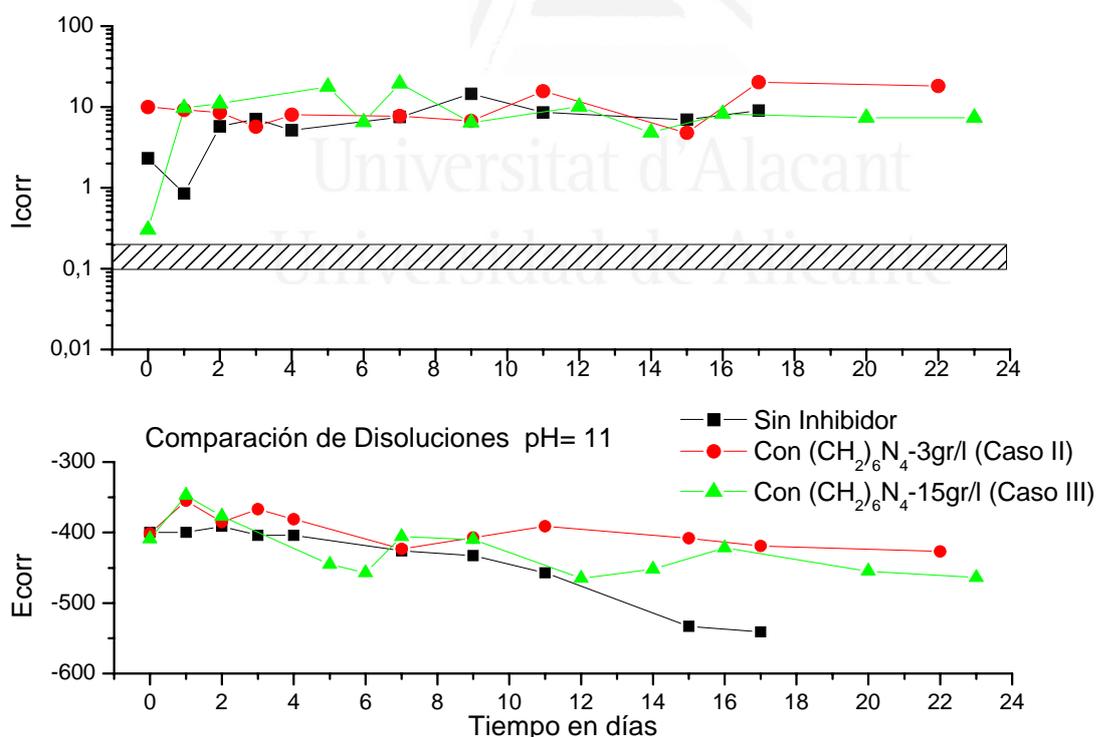


Figura VIII.2. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH 11 con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

En la **figura VIII.3.** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 10 sin, y con 3 gr/l y 15 gr/l de hexametiltetraamina. Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $7,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin hexametiltetraamina, $15,73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 3 gr/l y $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 15 gr/l. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $10,97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $19,52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $10,74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. El comportamiento obtenido para estos aceros es parecido al caso anterior. El añadido inicial de 3 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ disminuye ligeramente el nivel de corrosión aunque al final aumenta, y al sumar la concentración hasta 15 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ tiene una incidencia similar, aunque en este caso el nivel de corrosión final disminuye. La actuación del inhibidor en el proceso de propagación de la corrosión va haciendo que ésta disminuya ligeramente con un comportamiento parecido en ambos casos. El proceso de variación de los potenciales es muy similar a los otros casos, de tal manera que los E_{corr} tienden hacia valores más positivos.

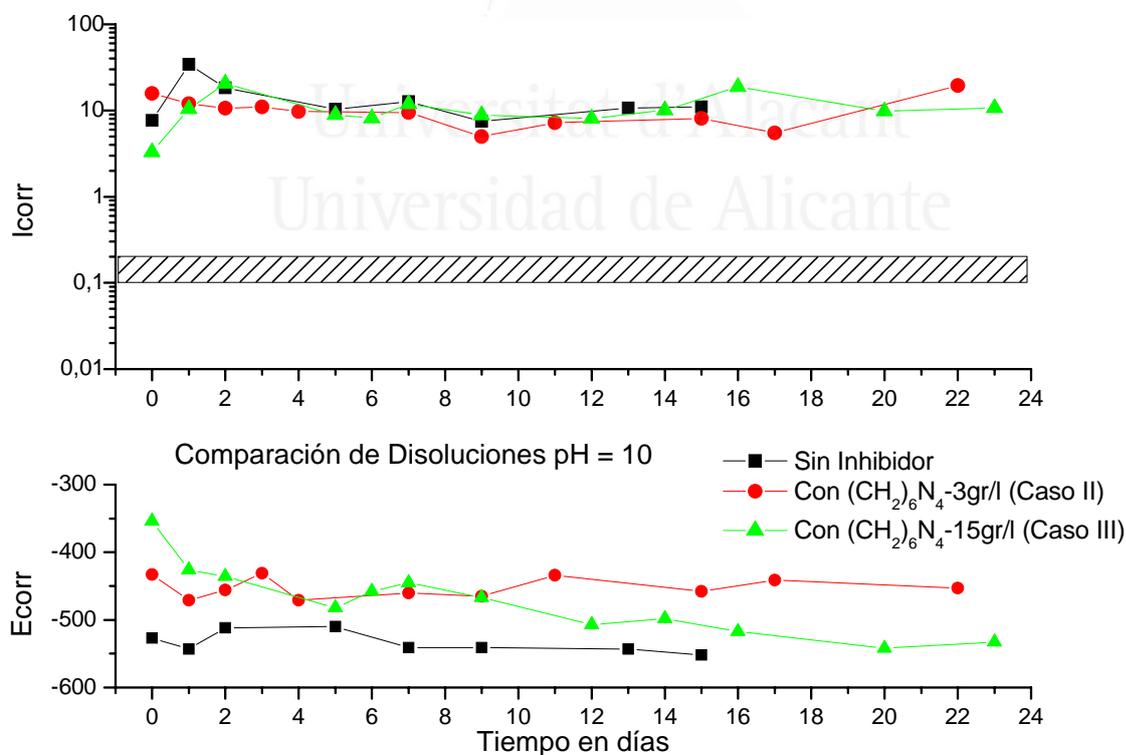


Figura VIII.3. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH 10 con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

En la **figura VIII.4** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 9 sin hexametiltetraamina, y con 3 gr/l y 15 gr/l de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $6,61 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin hexametiltetraamina, $13,71 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 3 gr/l de hexametiltetraamina y $7,33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 15 gr/l de hexametiltetraamina. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $9,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $22,42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $11,41 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. En este caso se observó que el efecto del hexametiltetraamina aumenta inicialmente el nivel de corrosión y su comportamiento es el de estabilizar las disoluciones hacia niveles de corrosión similares o mayores que la disolución sin hexametiltetraamina, sin apenas tener influencia. En este caso el recorrido de la E_{corr} es diferente al caso anterior ya que con cualquiera de los añadidos de las distintas concentraciones de inhibidor, el potencial se desplaza hacia valores más negativos.

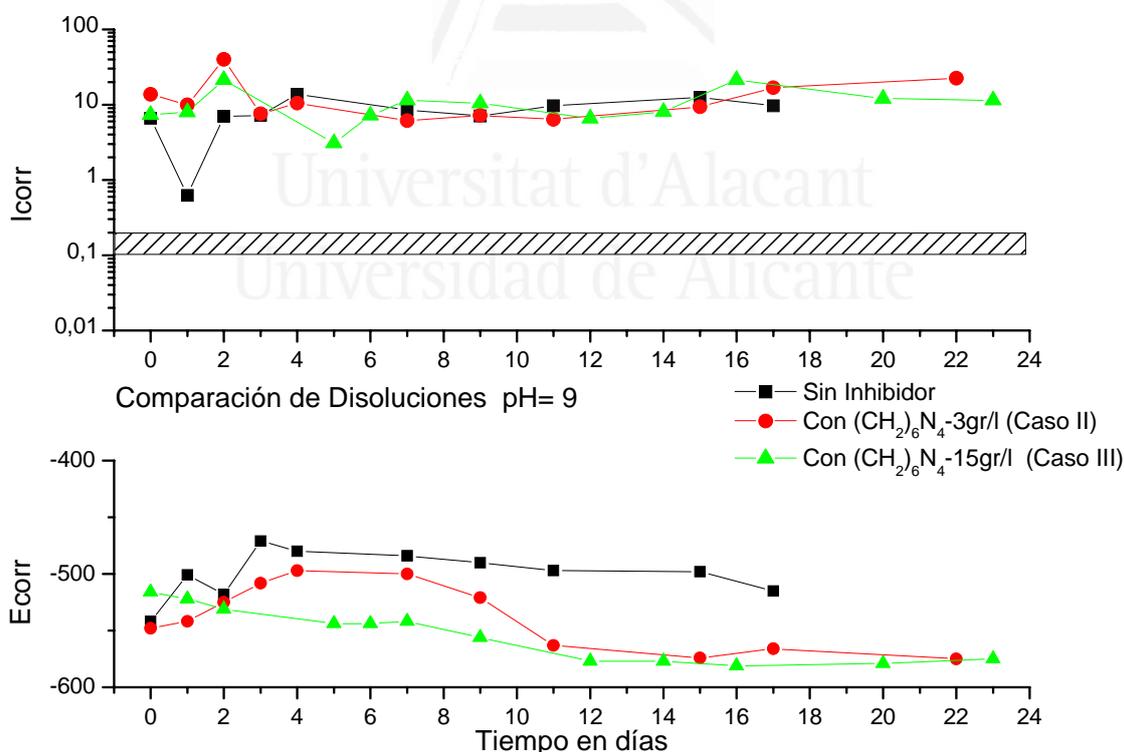


Figura VIII.4. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución pH 9 con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

En la **figura VIII.5.** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 8 sin hexametiltetraamina, y con 3 gr/l y 15 gr/l de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $15,49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin hexametiltetraamina, $12,94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 3 gr/l de hexametiltetraamina y $1,98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 15 gr/l de hexametiltetraamina. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $35,51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $21,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $27,45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Se aprecia que la adición de hexametiltetraamina disminuye el nivel de corrosión tanto en menor como mayor concentración, siendo en ambos casos un comportamiento parecido, aunque con poca trascendencia. En cuanto al Potencial de corrosión el comportamiento observado es parecido al caso anterior, ya que al añadir hexametiltetraamina, los valores de E_{corr} son más negativos en ambas concentraciones.

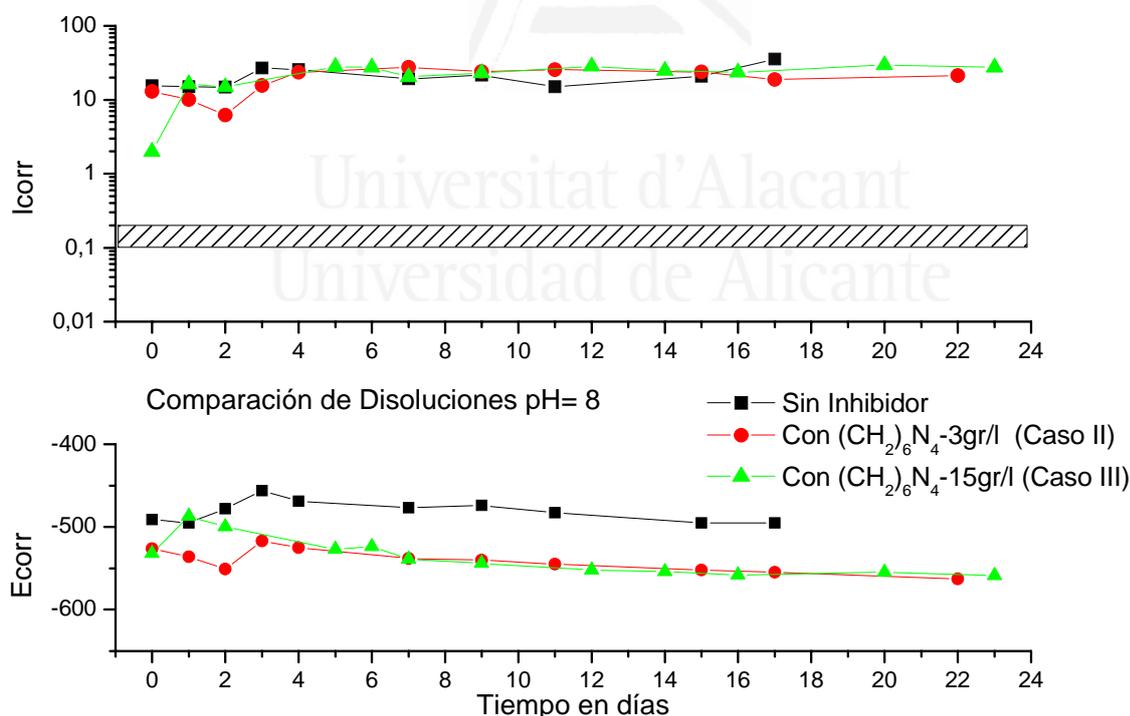


Figura VIII.5. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH = 8 con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

En la **figura VIII.6.** se representa la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 7, y con 3 gr/l y 15 gr/l de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Los valores iniciales de I_{corr} fueron 21,00 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin inhibidor, 17,39 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con 3 gr/l y 28,29 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con 15 gr/l. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 27,87 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 54,03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 35,91 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Con respecto a la evolución de E_{corr} , los valores iniciales fueron -495 mV, -533 mV y -511 mV. Los valores finales de la E_{corr} obtenidos para las disoluciones fueron -511 mV, -561 mV y -554 mV, respectivamente. Se puede observar que la adición de hexametiltetraamina apenas produce una variación en el nivel de corrosión, y que se diferencia poco entre las distintas concentraciones. Por otra parte la presencia de hexametiltetraamina produce desplazamiento de la E_{corr} hacia valores algo más negativos, pero estos desplazamientos no afectan tanto al nivel de corrosión del acero, y por tanto el valor de E_{corr} por sí mismo no es representativo del efecto inhibidor.

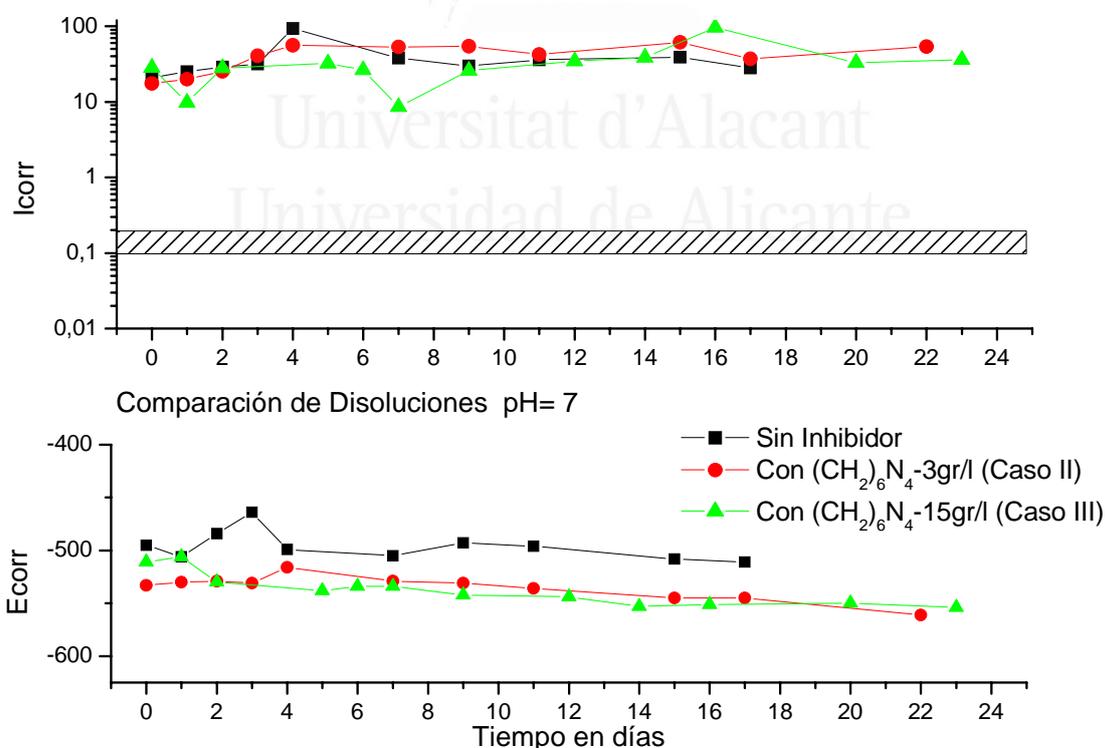


Figura VIII.6. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución pH 7 con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

En la **figura VIII.7.**, la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de aceros sumergidos en disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado con un pH 12,6 a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH de 11, 10, 9, 8 y 7 respectivamente. En este caso se representaron la I_{corr} y E_{corr} durante 17 días. Después se añadió hexametiltetraamina en el día 23 hasta una concentración 3 gr/l y una semana después se incrementó hasta 15 gr/l, mientras se registraban las I_{corr} y E_{corr} . En una segunda fase, la adición de hexametiltetraamina 3 gr/l produce inicialmente una disminución de I_{corr} que se va estabilizando con el tiempo para más tarde apenas influir sobre los valores iniciales. El efecto de esta adición apenas se observa en E_{corr} , después de la incorporación de hexametiltetraamina en baja concentración, ya que el potencial de corrosión no tiene variación. En la tercera fase, el aumento de hexametiltetraamina hasta 15 gr/l apenas afecta a los valores de I_{corr} en ninguna de las disoluciones estabilizándose con el tiempo. Los cambios en la E_{corr} con la segunda adición de hexametiltetraamina tampoco tienen incidencia.

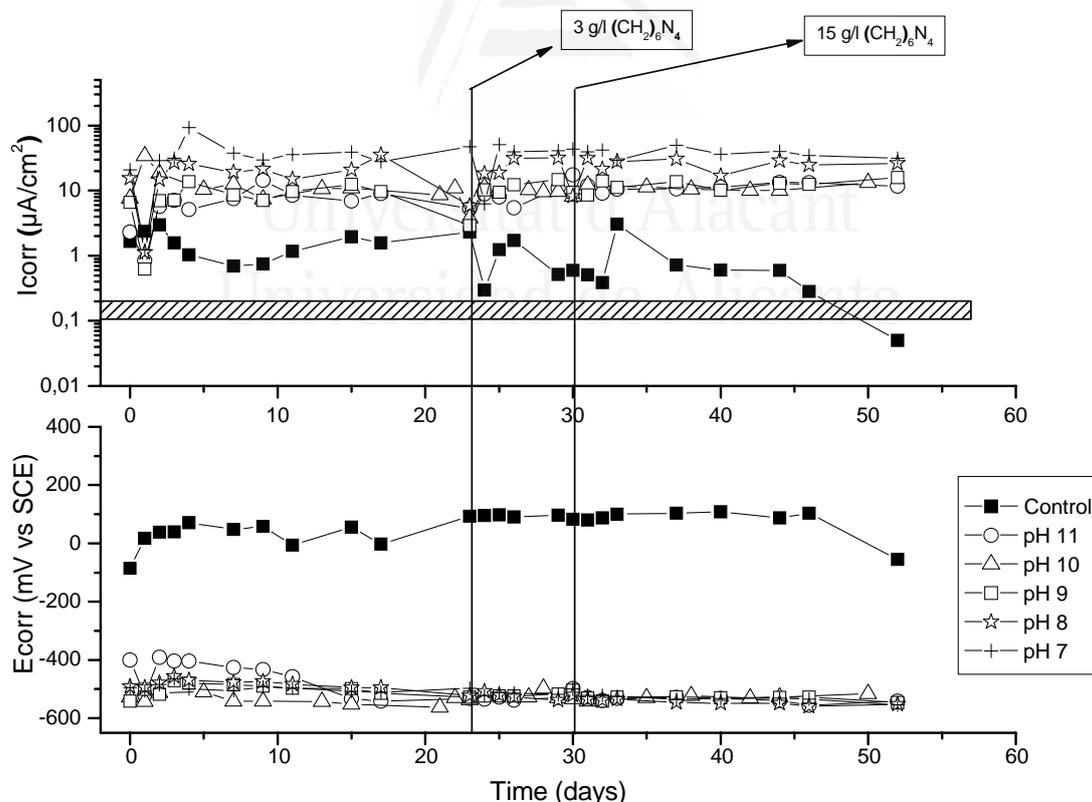


Figura VIII.7. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con distintos pH cuando añadimos diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

La **figura VIII.8.** representa los valores medios de la I_{corr} para los diferentes pH a partir de una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada y distintas concentraciones de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ respectivamente. Se puede observar que en general el nivel de corrosión no varía o aumenta con todas las concentraciones de hexametiltetraamina. La acción inhibidora del hexametiltetraamina no se aprecia en ninguna de las disoluciones estudiadas.

- De forma general, para todos los pH, la adición de hexametiltetraamina en baja concentración (3 gr/l) produce aumento de la corrosión excepto el pH=10.
- Aumentar la concentración de hexametiltetraamina (hasta 15 gr/l), no consigue mejorar los valores medios de I_{corr} .

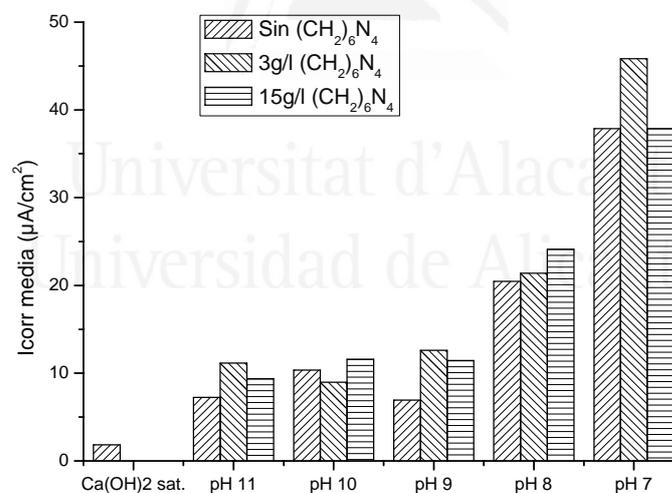


Figura VIII.8. Valores medios de I_{corr} para las diferentes disoluciones y concentraciones de hexametiltetraamina.

8.3.2. ESTUDIO DE CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS

La **figura VIII.9.** muestra los pH de las disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{2+} y hexametiltetraamina. Puede observarse en esta figura que el incremento de la concentración de Fe^{2+} produce una importante disminución en el pH, debido al proceso siguiente:

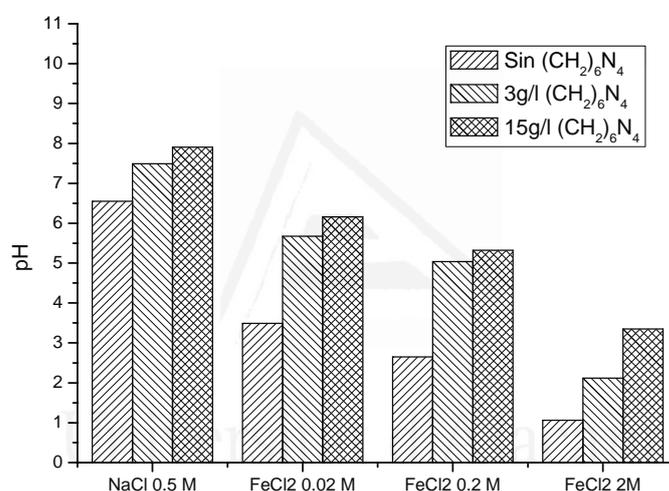
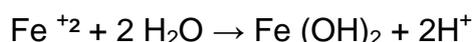


Figura VIII.9. Valores iniciales sin inhibidor y finales con inhibidor de pH en disoluciones diferentes concentraciones de Fe^{2+} y $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

La adición de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ produce una variación adicional del pH en las disoluciones estudiadas. Para todas las disoluciones aumenta el pH con el aumento de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

De la **figura VIII.10 a VIII.13.**, se representa la evolución de la I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de los electrodos de acero sumergidos en las disoluciones de pH ácido (Tabla VIII.3).

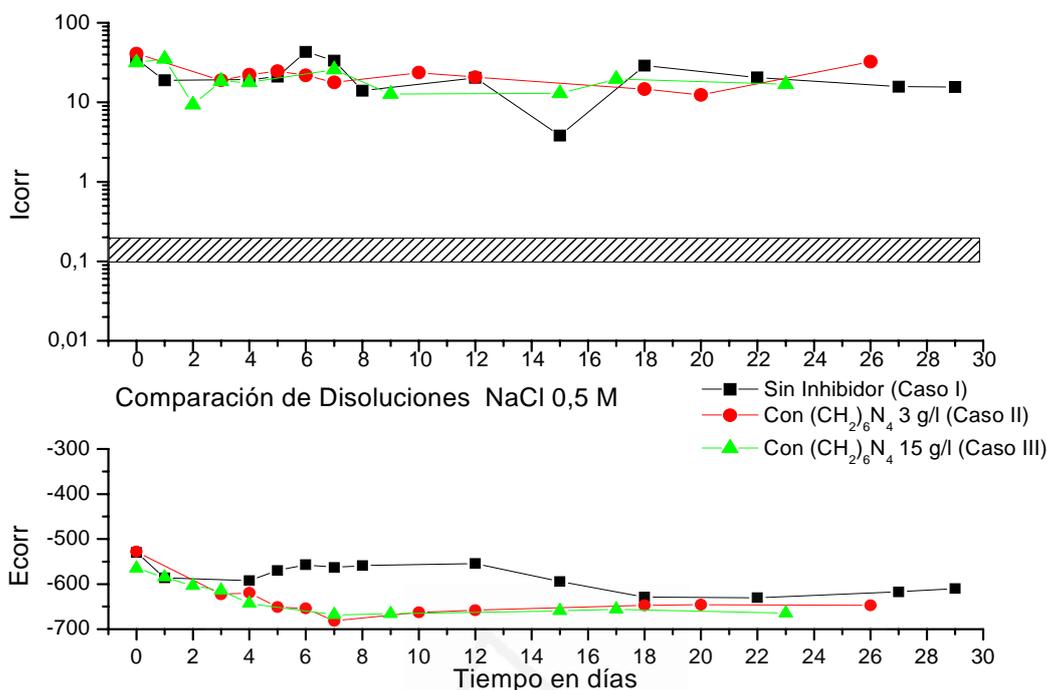


Figura VIII.10. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución 0,5 M NaCl con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

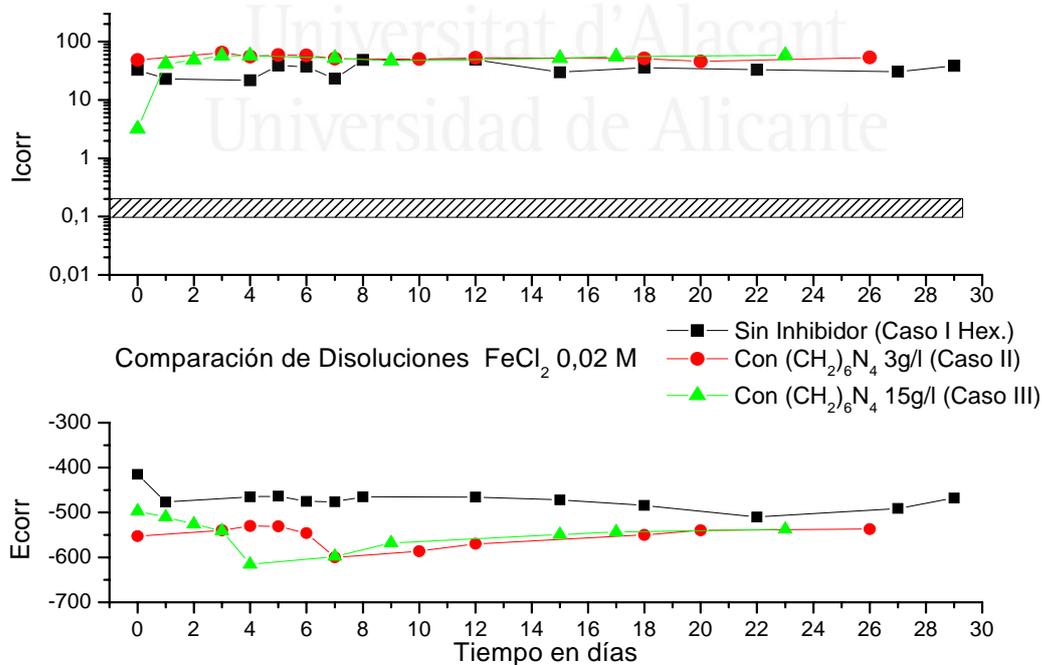


Figura VIII.11. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución 0,02 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

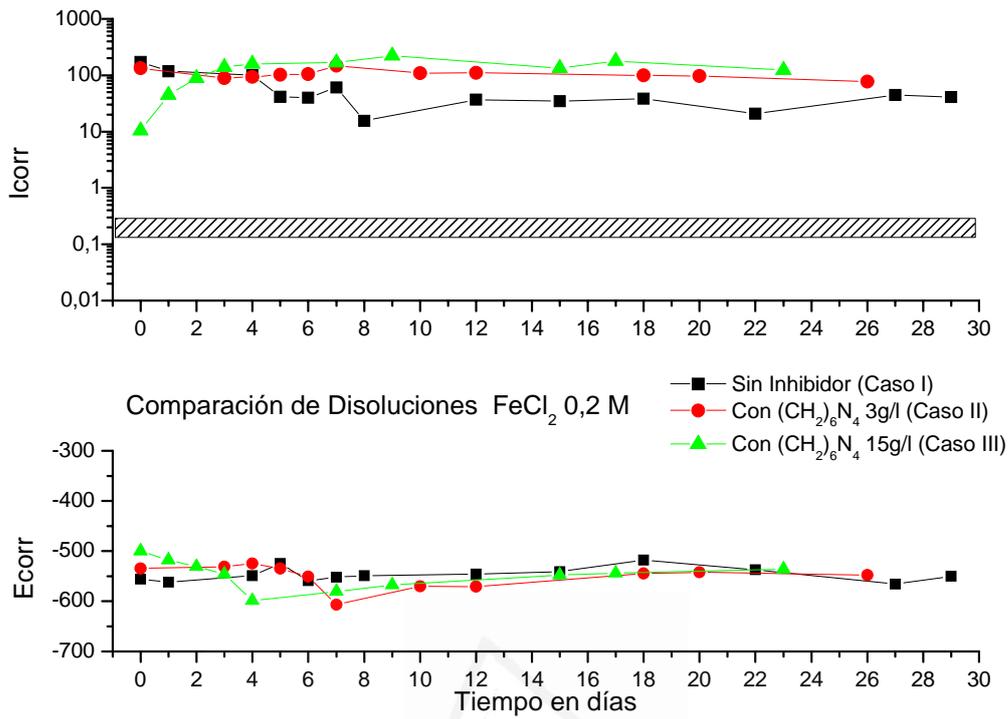


Figura VIII.12 Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución 0,2 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

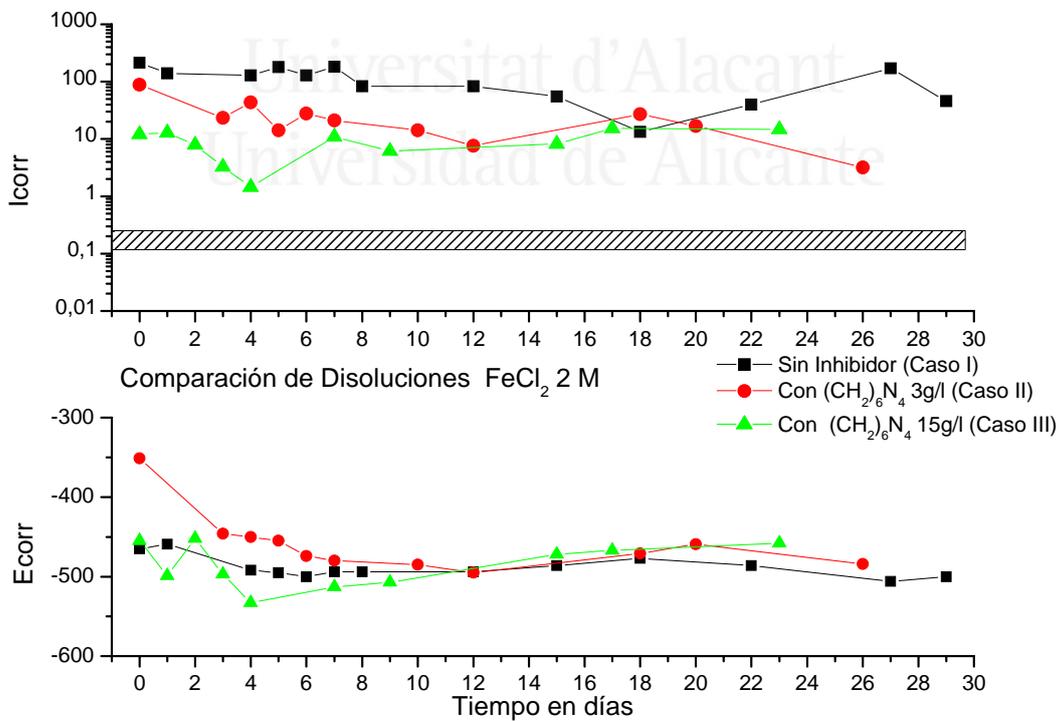


Figura VIII.13. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución 2 M $FeCl_2$ con diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

En la **figura VIII.10.** se representa la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 0,5 M NaCl sin hexametiltetraamina, y con 3 gr/l y 15 gr/l de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron 34,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin hexametiltetraamina, 40,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 3 gr/l de hexametiltetraamina y 31,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 15 gr/l de hexametiltetraamina. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 15,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 32,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 16,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Con respecto a la evolución de E_{corr} , los valores iniciales fueron -530 mV para la disolución sin hexametiltetraamina, -528 mV con concentración 3 gr/l de hexametiltetraamina y -565 mV para la disolución con concentración 15 gr/l de hexametiltetraamina. Los valores finales de la E_{corr} obtenidos para las disoluciones fueron -610 mV, -647 mV y -665 mV, respectivamente.

Se puede observar que la adición de hexametiltetraamina apenas implica una variación en el nivel de corrosión. El incremento de la concentración de inhibidor implica una mejora del efecto inhibidor respecto de la concentración menor, una vez han transcurrido unos días de inmersión del electrodo en la disolución, pero no aporta mejoras respecto de la disolución sin inhibidor. Por otra parte la presencia de hexametiltetraamina no produce desplazamiento de la E_{corr} hacia valores algo más nobles respecto de la disolución sin hexametiltetraamina, ya que apenas tiene incidencia, produciéndose potenciales más negativos con el paso del tiempo, pero estos desplazamientos no afectan tanto al nivel de corrosión del acero, y por tanto el valor de E_{corr} por sí mismo no es representativo del efecto inhibidor..

En la **figura VIII.11.** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 0,02 M FeCl_2 sin hexametiltetraamina, y con 3 gr/l y 15 gr/ de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron 32,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin hexametiltetraamina, 48,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 3 gr/l y 3,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 15 gr/l. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 38,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 53,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 58,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Se aprecia que la adición de pequeñas cantidades de hexametiltetraamina disminuye el nivel de corrosión el primer día, sin embargo una vez trascurren unos días el nivel de corrosión aumenta, incluso por encima de los niveles iniciales; un posterior aumento de la concentración de no influye apenas en

el valor de I_{corr} . En cuanto al Potencial de corrosión el comportamiento observado es parecido, ya que al añadir hexametiltetraamina, los valores de E_{corr} son más negativos, pero si añadimos más concentración, la respuesta es parecida.

En la **figura VIII.12.** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 0,2 M FeCl_2 sin hexametiltetraamina, y con 3 gr/l y 15 gr/l de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron 172,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin hexametiltetraamina, 133,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 3 gr/ de hexametiltetraamina y 10,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 15 gr/l de hexametiltetraamina. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 41 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 77,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 124,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. En este caso se observó que el efecto del hexametiltetraamina disminuye inicialmente el nivel de corrosión, tanto más cuanto mayor es la concentración, aunque finalmente el comportamiento con inhibidor aumenta el nivel de corrosión respecto de la disolución sin inhibidor. En este caso el recorrido de la E_{corr} apenas tiene incidencia con la adición de inhibidor ya que éste no varía.

Finalmente en la **figura VIII.13.** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 2 M FeCl_2 sin hexametiltetraamina, y con 3 gr/l y 15 gr/l de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron 213,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin hexametiltetraamina, 88,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 3 gr/l de hexametiltetraamina y 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 15 gr/l de hexametiltetraamina. El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 45,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 3,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 14,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. El comportamiento obtenido para estos aceros es diferente que el previamente observado para la disolución 0,2 M FeCl_2 . El añadido inicial de 3gr/l provoca que I_{corr} disminuye el nivel de corrosión, y al aumentar la concentración hasta 15 gr/l corr disminuye más el nivel de corrosión. La actuación del inhibidor en el proceso de propagación de la corrosión va haciendo que ésta disminuya con un efecto más noble en concentraciones mayores. Sin embargo el comportamiento después de unos días influye en una mayor bajada del nivel de corrosión para concentraciones menores. El proceso de variación de los potenciales es muy similar con inhibidor y sin inhibidor, con un ligero desplazamiento hacia valores más nobles.

En la figura VIII.14., la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de aceros sumergidos en disolución de NaCl y diferentes concentraciones de FeCl_2 . En este caso se representaron la I_{corr} y E_{corr} durante 29 días. Después se añadió Hexametiltetraamina hasta una concentración 3 gr/l y 10 días después se incrementó hasta 15 gr/l, mientras se registraban las I_{corr} y E_{corr} . En una primera fase, la adición de 3 gr/l de hexametiltetraamina produce inicialmente una disminución de I_{corr} excepto en la disolución 0,02 M de FeCl_2 donde aumenta ligeramente, y en una segunda fase apenas se producen variaciones de I_{corr} , subiendo en los aceros sumergidos en 0,2 M FeCl_2 y 2 M FeCl_2 y disminuyendo en los aceros sumergidos en 0,02 M FeCl_2 y 0,5 M NaCl para estabilizarse los días posteriores. El efecto de esta adición se observa en E_{corr} , después de la incorporación de 3 gr/l de hexametiltetraamina, ya que el potencial de corrosión tiene una variación hacia valores más positivos sobre todo al principio de la adición. En la segunda fase, el aumento de hexametiltetraamina hasta 15 gr/l apenas afecta a los valores de E_{corr} en ninguna de las disoluciones incluso en algunos casos los hace más negativos. En general no se aprecia

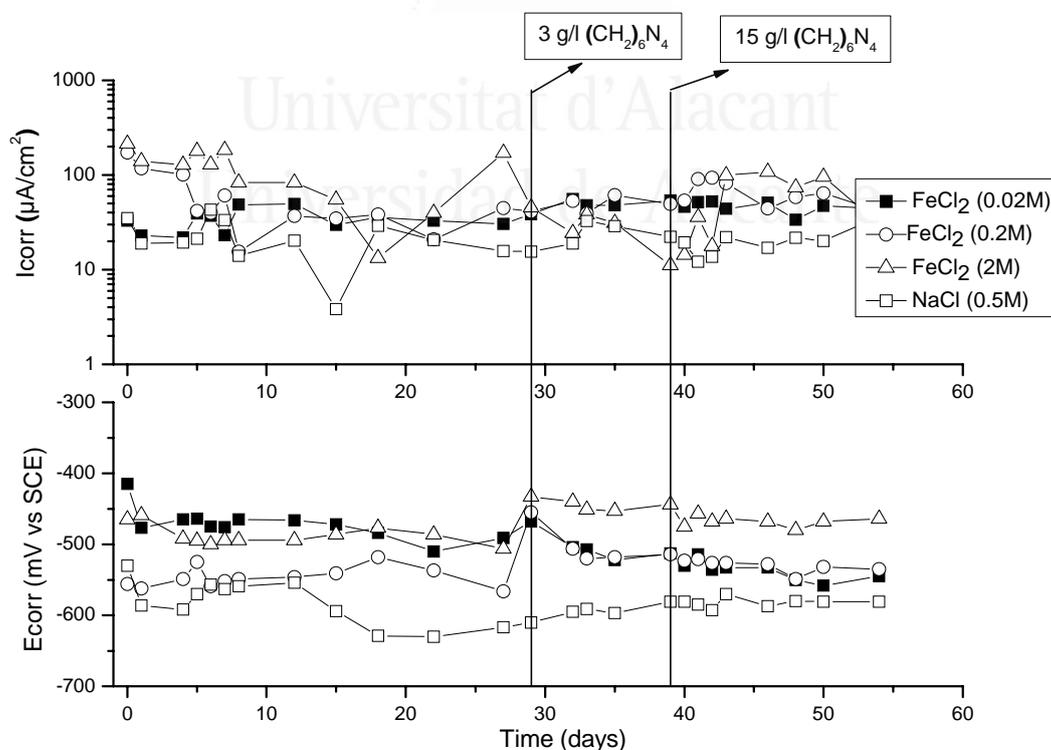


Figura VIII.14. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en NaCl y disoluciones de FeCl_2 cuando se añaden diferentes concentraciones de hexametiltetraamina.

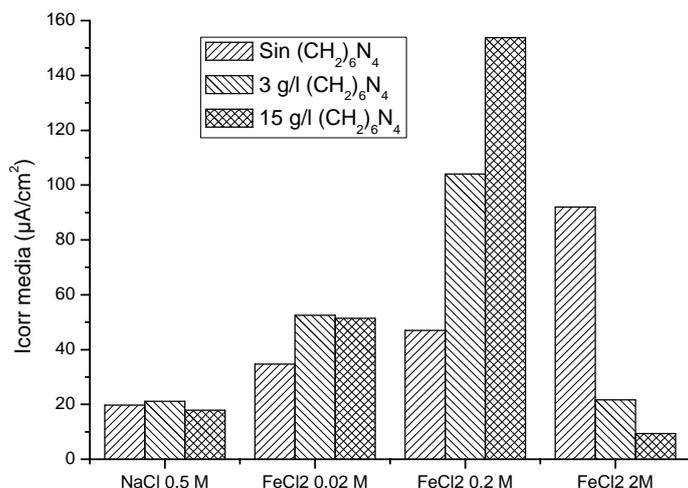


Figura VIII.15. Valores medios de I_{corr} para las diferentes disoluciones y concentraciones de hexametiltetraamina.

La **figura VIII.15.** representa los valores medios de la I_{corr} para las diferentes concentraciones de Fe^{+2} y $(CH_2)_6N_4$ respectivamente. Se puede observar que el incremento en la concentración de Fe^{+2} produce un aumento para las disoluciones sin inhibidor. La acción de Hexametiltetraamina influye de forma diferente sobre el proceso de corrosión dependiendo de su concentración y de la concentración de Fe^{+2} .

- Para todas las disoluciones la baja concentración de $(CH_2)_6N_4$ (3 gr/l) produce aumento de la corrosión excepto para la disolución 2M Cl_2Fe . Altas concentraciones de $(CH_2)_6N_4$ (15 gr/l) tiene el mismo efecto ó incluso aumenta el nivel de corrosión de las armaduras, y tiene un efecto contrario (disminuye el nivel de corrosión) para el Cl_2Fe 2M .

8.3.3. PÉRDIDAS DE MASA GRAVIMÉTRICA

La pérdida de masa electroquímica, calculada por medio de la Ley de Faraday, se presenta en la figura VIII. comparada con la pérdida de masa gravimétrica, y puede observarse que casi todos los puntos están dentro del factor de error

aceptado 2. Por lo tanto los valores de B asumidos (26 mV) pueden ser considerados como bastante correctos. Sólo algunos puntos están fuera de la región aceptable. Esta discrepancia puede atribuirse a un error sistemático en la determinación gravimétrica, que separa ligeramente los datos del error aceptable, pero que no afecta a la validez de los resultados.

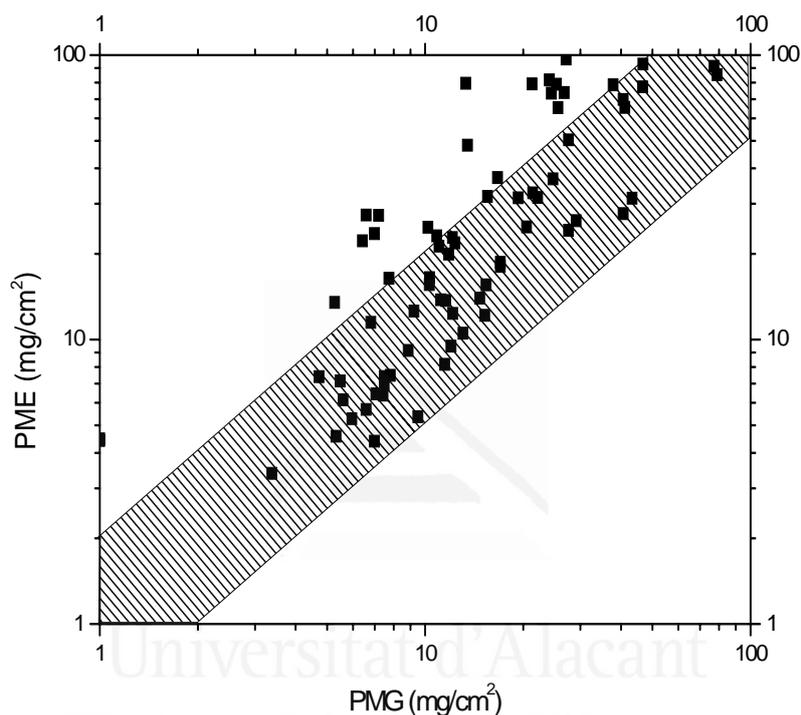


Figura VIII.16. Comparación entre la pérdida de masa electroquímica (PME, calculada mediante la Ley de Faraday) y la pérdida de masa gravimétrica, PMG.

8.3.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

De la **Figura VIII.17** a la **figura VIII.23**, se muestran los diagramas de Nyquist y Bode de armaduras de acero introducidas en disoluciones que anteriormente evaluadas. Estos gráficos fueron usados para calcular R_T (equivalente a la R_p de la técnica de resistencia de polarización) para cada uno de los sistemas, modelizando la respuesta como la del circuito de Randles.

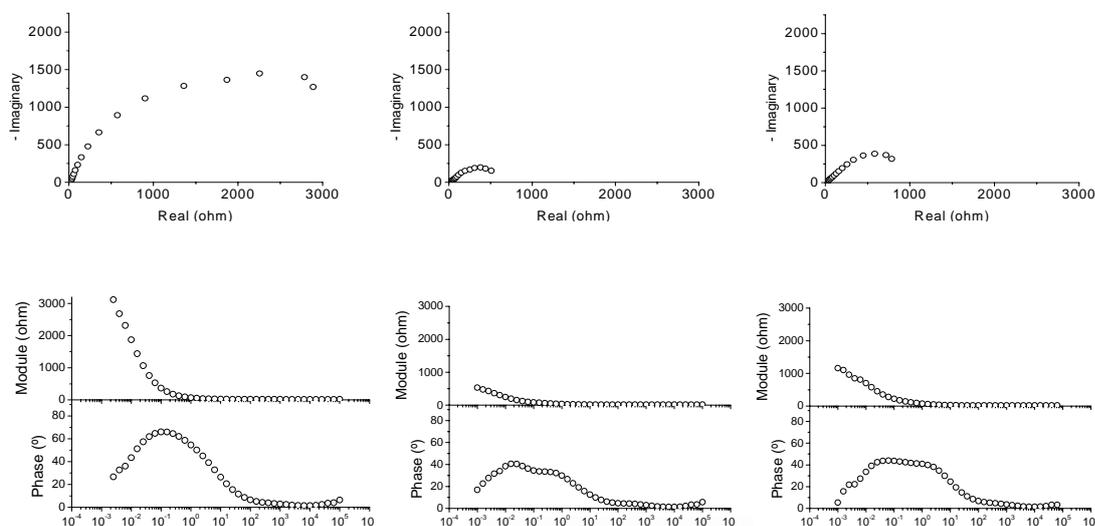


Figura VIII.17. Diagramas de Nyquist y Bode de barras de acero introducidas en disoluciones que contienen $Ca(OH)_2$ con pH 11 y : (izquierda) 0 gr/l $(CH_2)_6N_4$, (centro) 3 gr/l $(CH_2)_6N_4$ y (derecha) 15 gr/l $(CH_2)_6N_4$.

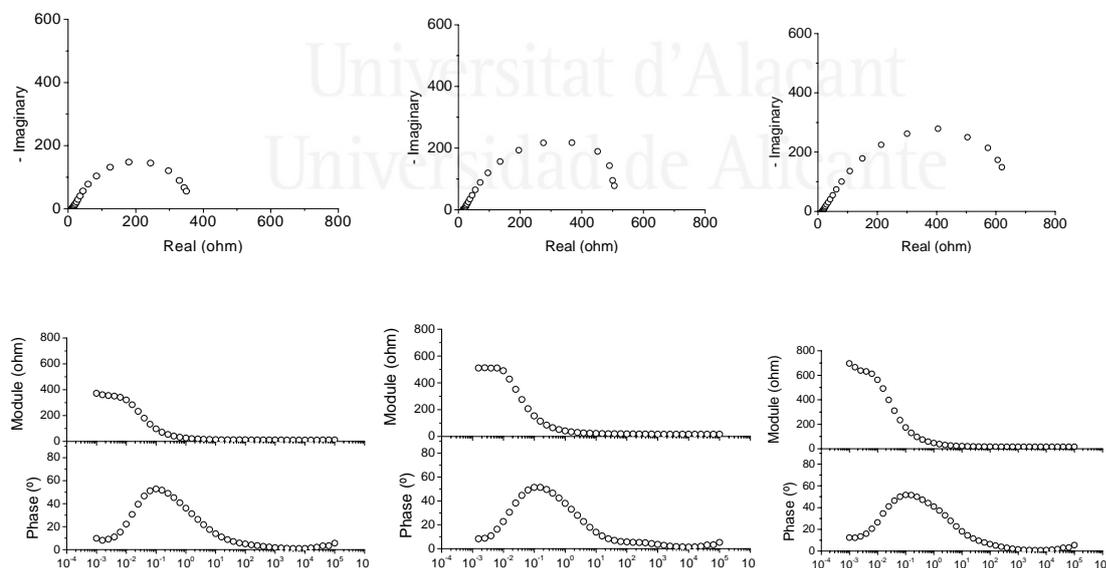


Figura VIII.18. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen $Ca(OH)_2$ con pH 9 y : (izquierda) 0 gr/l $(CH_2)_6N_4$, (centro) 3 gr/l $(CH_2)_6N_4$ y (derecha) 15 gr/l $(CH_2)_6N_4$.

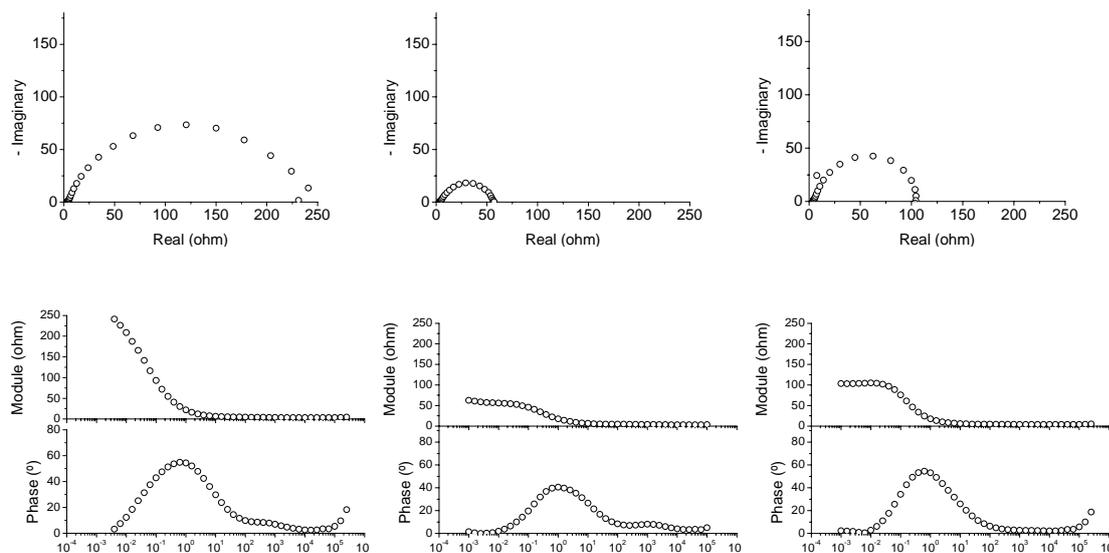


Figura VIII.19 Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen Ca(OH)_2 con pH 7 y : (izquierda) 0 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, (centro) 3 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ y (derecha) 15 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

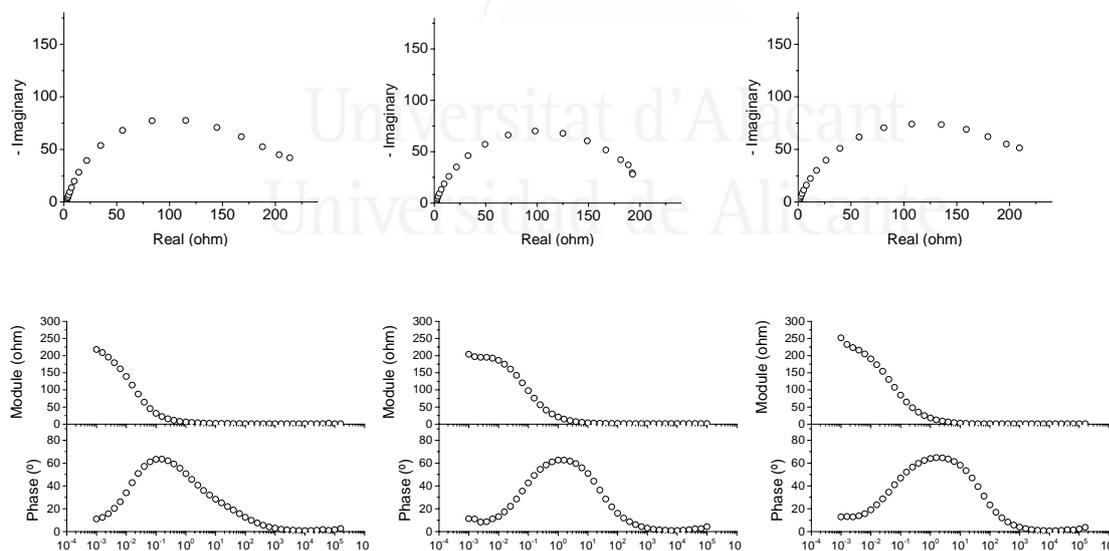


Figura VIII.20. Diagramas de Nyquist y Bode de barras de acero introducidas en disoluciones que contienen 0,5 M NaCl y : (izquierda) 0 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, (centro) 3 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ y (derecha) 15 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

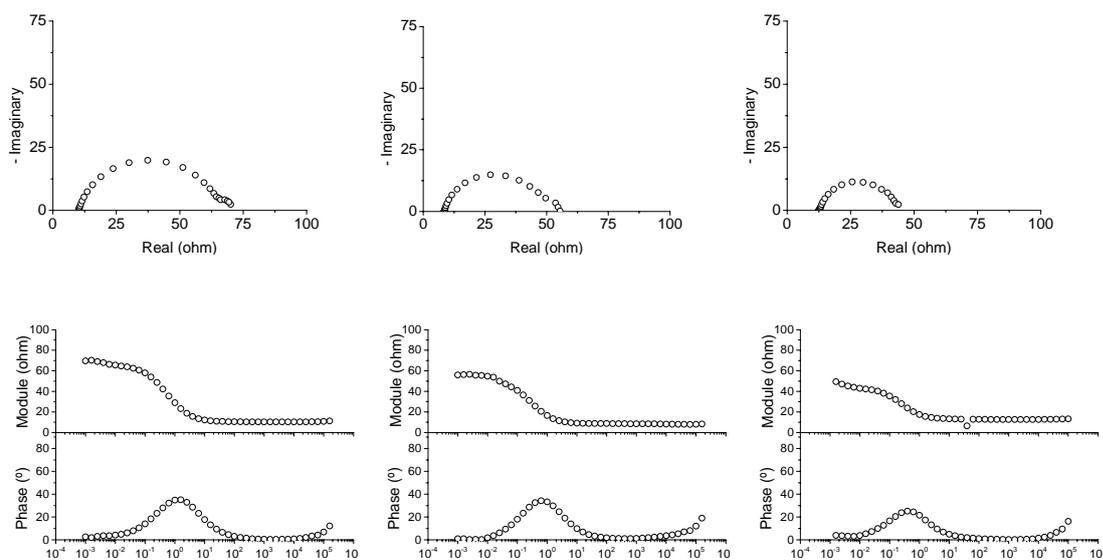


Figura VIII.21. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 0,02 M FeCl₂, y: (izquierda) 0 gr/l (CH₂)₆N₄, (centro) 3 gr/l (CH₂)₆N₄ y (derecha) 15 gr/l (CH₂)₆N₄.

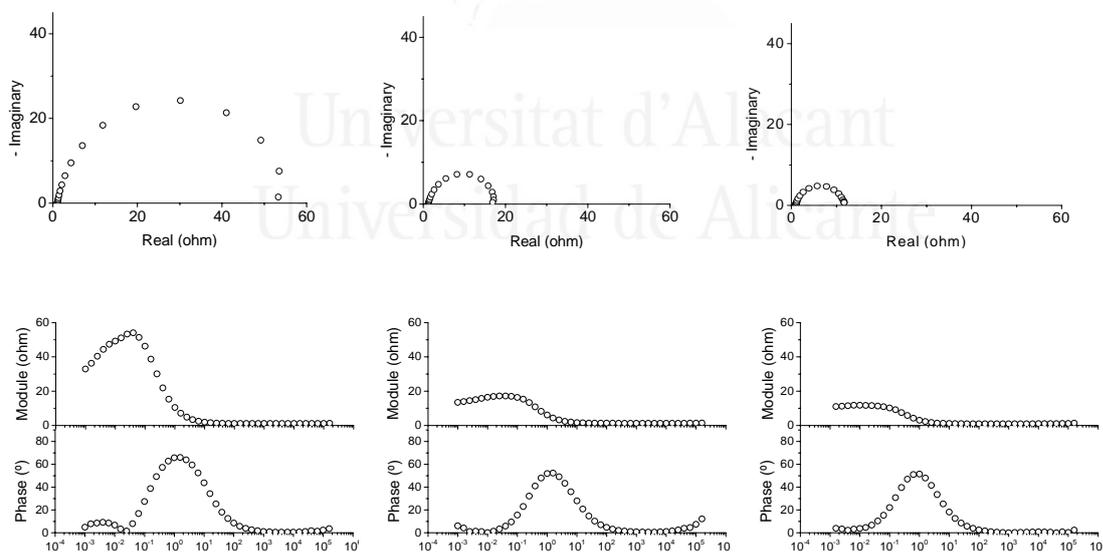


Figura VIII.22. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 0,2 M FeCl₂, y: (izquierda) 15 gr/l (CH₂)₆N₄, (centro) 15 gr/l (CH₂)₆N₄ y (derecha) 15 gr/l (CH₂)₆N₄.

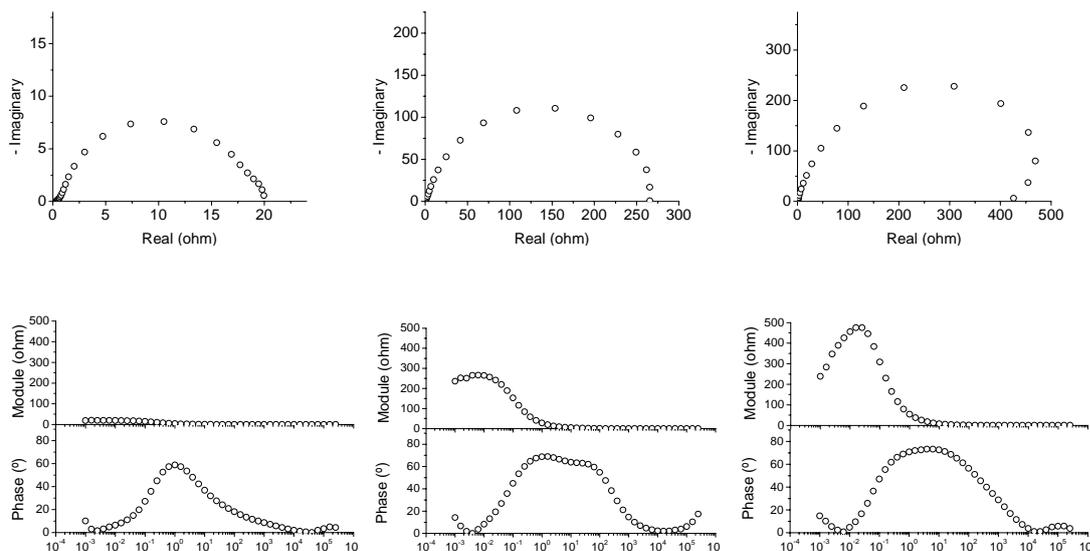


Figura VIII.23. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en acero que contienen 2 M FeCl_2 , y: (izquierda) 0 gr/ l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, (centro) 3 gr/ l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ y (derecha) 15 gr/l $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

A partir de los valores de I_{corr} obtenidos mediante la técnica de resistencia de polarización se calcularon los valores de R_p y se comparan con los R_T obtenidos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (**figura VIII.24.**). Se observa que no coinciden, pero sí que existe una buena correlación entre los datos obtenidos con una y otra técnica.

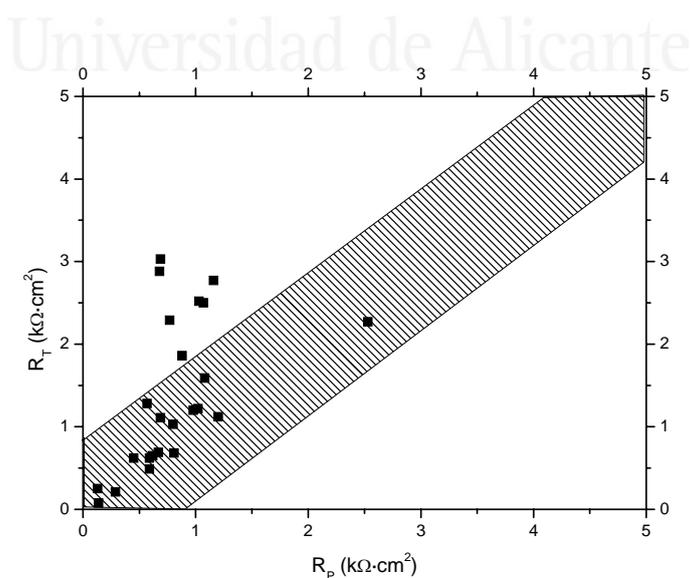


Figura VIII.24 Comparación entre R_p (resistencia de polarización) y R_T (espectroscopia de impedancia electroquímica).

La **figura VIII.25 y VIII.26** muestran los valores de capacitancia para los sistemas básicos y ácidos estudiados, respectivamente. En la mayoría de las disoluciones puede observarse la mínima influencia del inhibidor sobre la capacitancia, incluso en la variación de la concentración del mismo

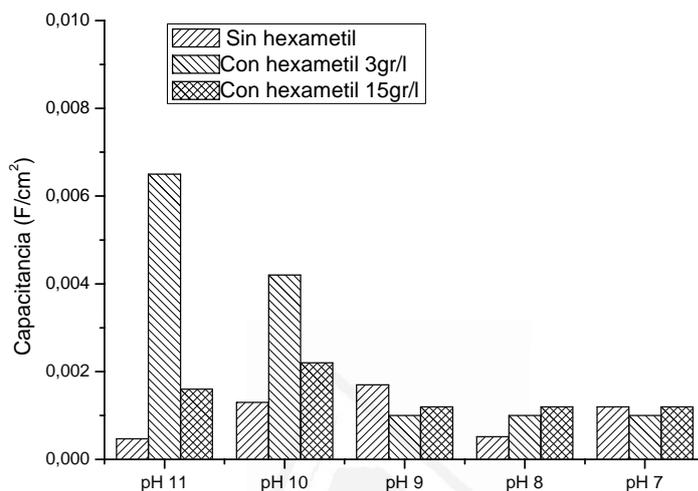


Figura VIII.25. Influencia del pH sobre la capacitancia de la doble capa en la interfase entre los electrodos y la disolución en los medios básicos.

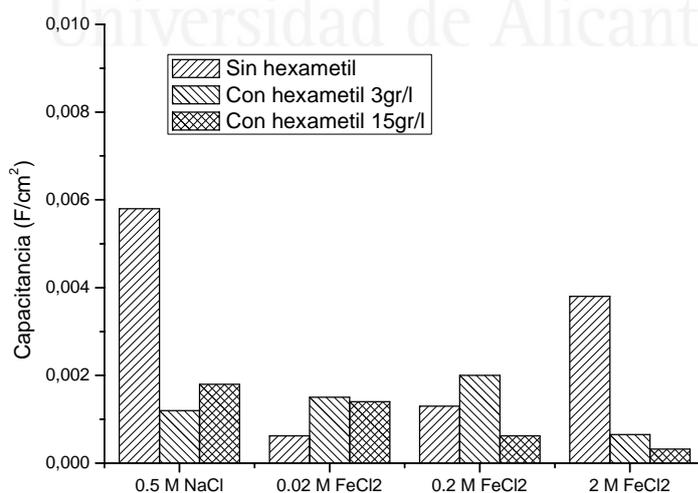


Figura VIII.26. Influencia de la concentración de Fe^{2+} sobre la capacitancia de la doble capa en la interfase entre los electrodos y la disolución en los medios ácidos.

8.4. DISCUSION

8.4.1 INFLUENCIA DEL pH EN EL NIVEL DE CORROSIÓN.

Al igual que en los demás casos estudiados, la relación entre los valores de la I_{corr} media sobre el pH inicial de las disoluciones se muestra en la figura **VIII.27.**, donde también aparecen datos de estudios anteriores

Como en los casos estudiados, se distinguieron tres zonas principales. Los datos presentados aquí muestran bastante coincidencia con los datos aportados. Esta observación está de acuerdo con los resultados obtenidos desde el despreciable efecto inhibitor observado una vez que la corrosión estaba en el período de propagación, o sea, una vez que la corrosión se había iniciado.

-En la región ácida ($\text{pH} < 5$) la Intensidad de corrosión aumenta cuando los valores de pH son más bajos.

-En las regiones de pH intermedio (pH entre 5 y 11) el nivel de corrosión no disminuye mucho con el aumento del valor del pH: permanece aproximadamente constante.

-Se pudo encontrar una correlación adicional en la región básica para pH por encima de 11. En este caso la figura VII.27 muestra una severa disminución del logaritmo de I_{corr} cuando el pH disminuye.

Sin embargo el conjunto del rango de pH puede ajustarse a una ecuación polinómica como puede observarse en la **figura VIII.28** .

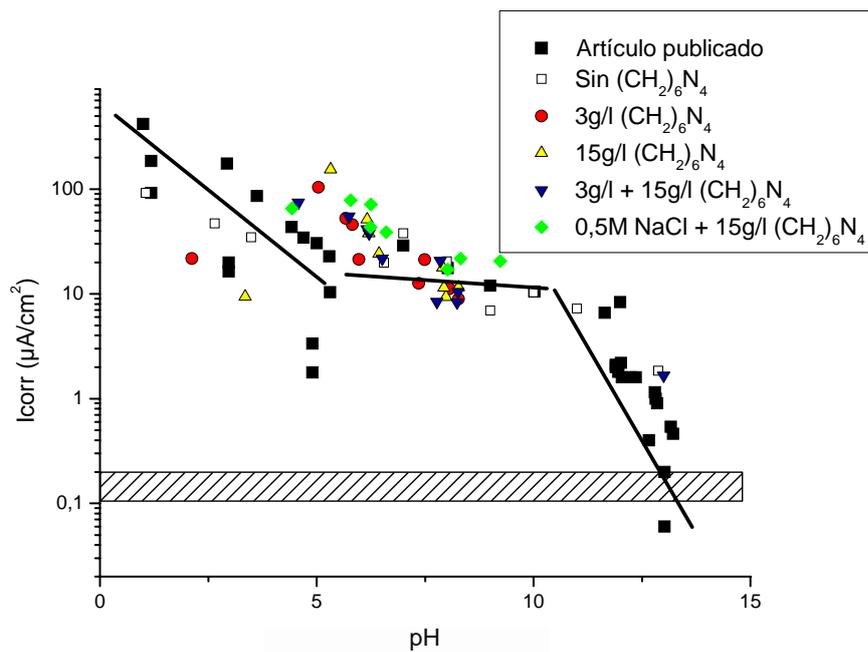


Figura VIII.27.. Relación entre la velocidad de corrosión media y el pH del medio. Datos bibliográficos a partir de .

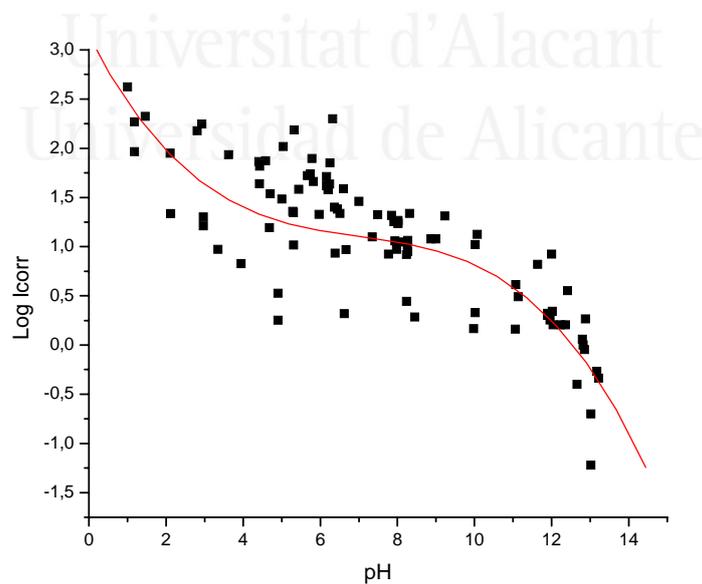


Figura VIII.28. Relación polinómica entre el logaritmo velocidad de corrosión media y el pH del medio.

8.4.2.RELACIÓN ENTRE EL NIVEL DE CORROSIÓN Y LA RELACIÓN $[Cl^-]/[OH^-]$

Cuando se presentan los valores de I_{corr} medios como una función de la relación $[Cl^-]/[OH^-]$, ahora se diferencian dos en vez de las tres regiones identificadas, como en los casos anteriores, tal y como se aprecia en la **figura VIII.29**. En las regiones ácidas y neutras, la I_{corr} media disminuye ligeramente cuando baja la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ hacia 10^2 . Sin embargo para valores de $[Cl^-]/[OH^-] < 10^2$ (pH alrededor de 9,5) existe una fuerte dependencia de la I_{corr} media con la relación $[Cl^-]/[OH^-]$.

Los resultados obtenidos en este trabajo apuntan a la tendencia ya observada, indicando de nuevo, que una vez la corrosión se ha iniciado, la adición de nitratos a la disolución no afecta significativamente al proceso de corrosión.

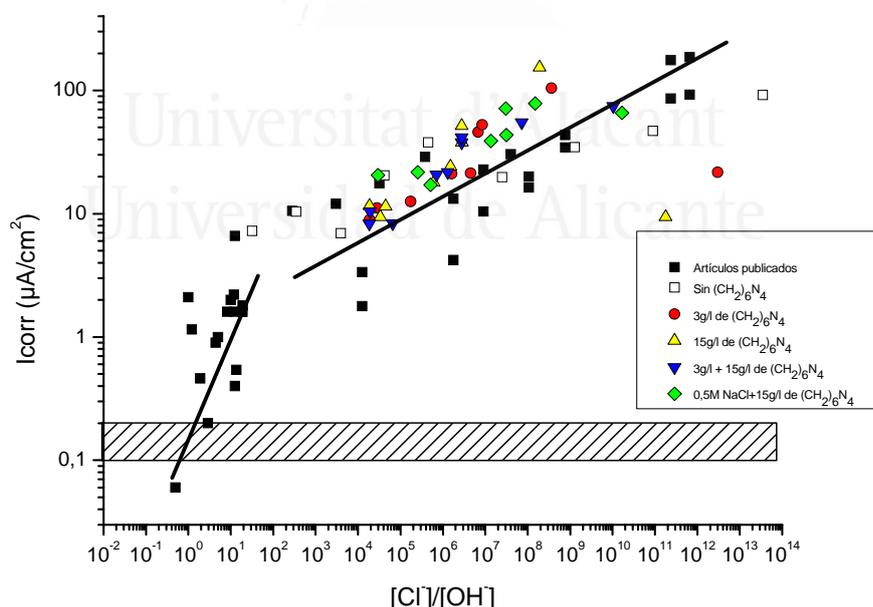


Figura VIII.29. Relación entre el nivel de corrosión y el cociente $[Cl^-]/[OH^-]$. Datos bibliográficos a partir de [Garcés, P. et al. (2005); Garcés, P. et al. (2008); Goñi, S. et al. (1990)].

8.4.3. EFECTO INHIBIDOR DEL HEXAMETILTETRAAMINA.

En general, se ha observado que la presencia de hexametiltetraamina produce un pequeño aumento en el nivel de corrosión del acero en las disoluciones estudiadas, sobre todo en las disoluciones básicas y neutras. La mayor adición de hexametiltetraamina no proporciona un descenso en el nivel de corrosión del acero excepto para las disoluciones neutras .

Si la concentración de Fe^{2+} es menor a 2 M o inexistente (períodos iniciales de la corrosión por picadura), la adición de hexametiltetraamina aumenta el nivel de corrosión. Si la concentración de Fe^{2+} es mayor a 2 M (equivalente a largos períodos de propagación de las picaduras), la adición de hexametiltetraamina reduce el nivel de corrosión del acero.

El incremento adicional de la concentración de hexametiltetraamina produce un aumento del nivel de corrosión del acero o no lo modifica sensiblemente, pero en el caso de disoluciones muy ácidas (concentración de Fe^{2+} mayor a 2 M), un aumento de concentración, disminuye el nivel de corrosión.

Por tanto si el área de corrosión en el acero debido a la presencia de cloruros es alta, el hexametiltetraamina puede ser eficaz para reducir el proceso de corrosión, tanto más cuanto mayor sea su concentración.

8.5. CONCLUSIONES

Según los datos aportados en el presente trabajo que se ha realizado sobre disoluciones básicas y neutras de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a las que se reañadió FeCl_2 hasta conseguir pH desde 11 hasta 7 y disoluciones de concentraciones 0,02M, 0,2M y 2M de FeCl_2 y NaCl 0,5M, la cuales se han utilizado para estudiar el comportamiento de las armaduras en disoluciones básicas, ácidas y neutras simulando la acidificación progresiva que se produce en las zonas en presencia de cloruros, se puede extraer las siguientes conclusiones:

- La adición de hexametiltetraamina no ha mostrado un efecto inhibitor en la corrosión del acero en el período de propagación, cuando la concentración de cloruros y protones no es muy alta.
- Para las disoluciones muy básicas, la adición de hexametiltetraamina disminuye el pH, siendo el comportamiento parecido con el aumento en la concentración.
- Para disoluciones básicas, la adición de hexametiltetraamina aumenta el nivel de corrosión, que apenas se diferencia en distintas concentraciones de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.
- Más adición de hexametiltetraamina no tiene un efecto inhibitor cuando la corrosión se encuentra en el período de propagación.
- Para disoluciones ácidas la adición de hexametiltetraamina tiene incidencia en la variación del pH aumentando éste. Con mayores concentraciones de hexametiltetraamina, el pH sube más que para bajas concentraciones de hexametiltetraamina.
- Para las disoluciones NaCl 0,5M, los valores de I_{corr} no varían para cualquier concentración de hexametiltetraamina.
- Si el proceso de corrosión está muy desarrollado, con altas concentraciones de cloruro y de protones, cualquier adición de hexametiltetraamina puede reducir los niveles de corrosión, con mejor comportamiento al aumentar la concentración.

Capítulo 9.
**EVALUACION EXPERIMENTAL EN LA
CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DEL REDUCTOR
DE CR VI (SIKAGRIND CHROME 2) EN LA
CORROSIÓN DEL ACERO.**

La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda.

Voltaire



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

9. EVALUACION EXPERIMENTAL EN LA CAPACIDAD DE INHIBICIÓN DEL REDUCTOR DE CR VI (SIKAGRIND CHROME 2) EN LA CORROSIÓN DEL ACERO.

9.1. INTRODUCCIÓN.

Para finalizar, en este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la evaluación del posible efecto inhibitor de un reductor de Cr (VI). Como se puede deducir, la principal función de este tipo de compuestos es reducir el contenido de Cr (VI) en el clínquer. Su acción consiste en la reducción electroquímica del Cr (VI), compuesto que es sobradamente conocido por su potencial peligrosidad para la salud humana, a Cr (III), el cual no presenta dicho problema. Dicha tendencia a reducir otros compuestos puede ofrecer un posible uso potencial como inhibidores de la corrosión, ya que sufrirían el proceso de oxidación con más facilidad que el hierro de las armaduras. Los reductores de Cr (VI) se añaden generalmente al clínquer antes de la molienda del mismo, pero en este estudio se ha utilizado como un aditivo más añadido a las disoluciones a ensayar.

Así pues, el objetivo de este capítulo es evaluar el potencial comportamiento inhibitor de la corrosión de un reductor de Cr (VI) comercial. Los sistemas a estudiar han consistido en aceros sumergidos en disoluciones que simulan el ambiente de los poros que se puede encontrar en el hormigón durante distintas fases del proceso de corrosión producida por la presencia de cloruros: desde el periodo de iniciación, en el cual el pH es altamente alcalino, hasta valores de pH ácidos, que se pueden encontrar cuando el proceso de corrosión se encuentra muy avanzado.

De forma análoga a los demás casos estudiados, se ha utilizado el nivel de corrosión (I_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) del acero para evaluar el funcionamiento de este inhibidor.

9.1. DESCRIPCION EXPERIMENTAL

9.2.1. MATERIALES Y DISOLUCIONES

Los medios y materiales utilizadas son los mismos que en casos anteriores, con una exposición de las barras de acero similares, en torno a a los 10-18 cm², que en cada caso se determinó. Estas barras se prepararon y limpiaron, igualmente en una disolución de HCl : H₂O 1:1 con hexametiltetramina, lijados con papel lija y desengrasados con acetona. El acero utilizado siempre tiene la misma composición (**tabla IV.1**)

La célula de corrosión es idéntica a los otros estudios que componen este trabajo (**figura IV.2**) y la exposición comentada de los electrodos de acero se controlaba siempre según la **figura IV.1**.

Se preparó todas las disoluciones siguiendo el mismo esquema que en casos anteriores, y que se reflejan en las tablas adjuntas:

La **tabla IX.1** muestra las disoluciones en los casos de medios básicos. Se prepararon a partir de una disolución de Ca(OH)₂ saturado que tiene un pH de 12,6, a la que se le fue añadiendo progresivamente una disolución de FeCl₂ de concentración 0,2 M para ir obteniendo los distintos pH desde 11 hasta 7

En la **tabla IX.2** se muestra las principales características de las disoluciones de pH ácidos, que consisten en 0,5 M NaCl (simulando la concentración de agua marina), y disoluciones de FeCl₂ de concentraciones 0,02 M, 0,2 M y 2 M simulando los ambientes de picadura producidos por cloruros.

El inhibidor utilizado en este estudio experimental fue un producto disponible en el mercado y comercializado por Sika S.A.U. como Sikagrind™ Chrome 2 (Reductor de Cr (VI)) cuyo principal componente es el ión sulfato (II).

Se prepararon cinco casos de estas disoluciones con el inhibidor:

- a) sin Reductor de Cr VI (Inicio del Caso I)
- b) con Reductor de Cr VI 0,1M (Caso II)
- c) con Reductor de Cr VI 0,1M (Caso III)
- d) con 0,1M Reductor de Cr VI durante una semana y entonces se añade Reductor de Cr VI hasta alcanzar una concentración 0,5M (Caso I)
- e) Desde el principio con NaCl y a la semana se añade 0,5M Reductor de Cr VI (Caso IV)

El nivel de corrosión, potencial de corrosión, la conductividad y el pH se midió varias veces durante el proceso y al final de cada ensayo, tal y como se describe en la fase experimental, coincidente en todos los estudios realizados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla IX.1. Características de las disoluciones sintéticas en el estudio realizado en la zona básica. *0,1M Reductor Cr VI durante una semana y después se añade Reductor Cr VI hasta alcanzar una concentración 0,5M. **Se añade al principio NaCl y una semana después Reductor Cr VI hasta alcanzar una concentración 0,5 M

Disolución	NaCl (M)	Reductor CrVI (M)	pH Inicial	pH Final	Conductividad Final (mS/cm)	Icorr media ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ca(OH) ₂ sat.	-		12,6	12,23	7,48	3,56
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2 M hasta pH 11	-	-	11		4,26	13,30
	-	0,1	11	8,76		5,17
	-	0,5	11	8,34		5,98
	-*	0,5	11	7,05		7,83
	0,5**	0,5	11	7,39		13,30
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2 M hasta pH 10	-	-	10		3,98	13,64
	-	0,1	10	7,91		8,45
	-	0,5	10	8,19		6,29
	-*	0,5	10	6,86		9,59
	0,5**	0,5	10	7,87		15,98
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2 M hasta pH 9	-	-	9		4,14	11,88
	-	0,1	9	6,93		9,48
	-	0,5	9	8,05		7,36
	-*	0,5	9	6,63		7,92
	0,5**	0,5	9	8,16		15,88
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2 M hasta pH 8	-	-	8		4,73	19,23
	-	0,1	8	7,08		9,34
	-	0,5	8	7,4		7,86
	-*	0,5	8	6,12		9,39
	0,5**	0,5	8	7,82		18,10
Ca(OH) ₂ sat. + FeCl ₂ 0.2 M hasta pH 7	-	-	7		11,88	25,44
	-	0,1	7	6,18	12,2	9,27
	-	0,5	7	6,31	12,9	13,77
	-*	0,5	7	5,6		14,95
	0,5**	0,5	7	6,72		18,28

Tabla IX.2. Características de las disoluciones sintéticas en el estudio realizado en la zona ácida.*0,1M Reductor Cr VI durante una semana y después se añade Reductor Cr VI hasta alcanzar una concentración 0,5M **Se añade al principio NaCl y una semana después Reductor Cr VI hasta alcanzar una concentración 0,5 M

Disolución	NaCl (M)	FeCl ₂ (M)	Reductor Cr VI (M)	pH Inicial	pH Final	Conductividad Final (mS/cm)	Icorr media (μA/cm ²)
NaCl 0.5 M	0.5	-	-	3,5		42.2	23,89
	0.5	-	0,1	3,2	4,57		27,95
	0.5	-	0,5	2,76	4,72		59,92
	0.5*	-	0,5	3,5	5,63		36,14
	0.5**		0,5	6,29	4,94		42,82
FeCl ₂ 0,02M	-	0.02	-	5,73		2.8	43,25
	-	0.02	0,1	2,99	3,79		40,67
	-	0.02	0,5	2,56	4,6		28,26
	-*	0.02	0,5	5,73	5,17		32,69
	0.5**	0.02	0,5	3,49	5,18		23,67
FeCl ₂ 0,2 M	-	0.2	-	2.75		18.8	58,41
	-	0.2	0,1	2,4	3,06		52,47
	-	0.2	0,5	2,49	3,67		42,99
	-*	0.2	0,5	2,75	3,93		48,82
	0.5**	0.2	0,5	2,92	3,73		36,34
FeCl ₂ 2 M	-	2	-	1.26		92.4	137,69
	-	2	0,1	1,22	1,8	92,7	86,58
	-	2	0,5	1,1	2,03	93,7	81,62
	-*	2	0,5	1,26	1,77		89,14
	0.5**	2	0,5	1,66	2,14		85,55

9.2.2. TECNICAS DE MEDIDA

La técnica de medida electroquímica utilizada en todos los estudios para medir la intensidad de corrosión ha sido el método de la resistencia de polarización (R_p). La R_p es la pendiente de la curva de polarización alrededor del potencial de corrosión: $R_p = \Delta E / \Delta I$, cuando $\Delta E \rightarrow 0$. El valor de R_p está relacionado con la I_{corr} , tal y como ya se ha definido.

La velocidad de corrosión y el potencial de corrosión (E_{corr}) se midieron periódicamente durante el tiempo del experimento. Los resultados son el valor medio de las lecturas realizadas sobre los dos electrodos (barras de acero) introducidos en cada disolución. Al final de los ensayos se calculó la pérdida de masa sufrida por la corrosión de los electrodos de acero y se contrastó dicho valor con la pérdida de masa electroquímica calculada a partir de los datos de I_{corr} y usando la Ley de Faraday, y todo ello para comprobar que los valores obtenidos son aceptables.

En los resultados de I_{corr} se utilizaron como indicador de la velocidad de corrosión. y fueron obtenidos dividiendo el área de las gráficas de I_{corr} (por integración de las curvas I_{corr} -tiempo) por el tiempo expresado en días. También se estudió la impedancia usando la función Z , definida en los capítulos anteriores que se corresponde con el circuito de Randles (**Figura V.1**)

9.3. RESULTADOS

9.3.1 ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN MEDIOS BÁSICOS

La **figura IX.1** muestra los valores del pH de las disoluciones con diferentes concentraciones de Reductor de Cr (VI)

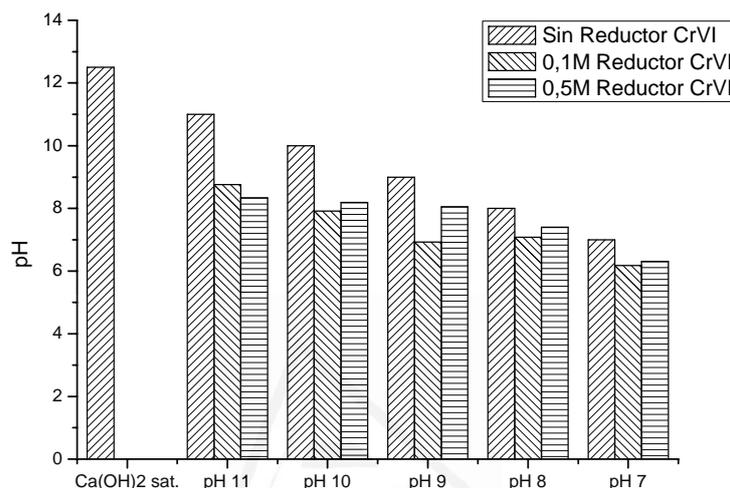


Figura IX.1. Valores de pH en disoluciones con diferentes concentraciones Reductor de Cr VI.

La adición de Reductor de Cr (VI) produce una variación del pH en todas las disoluciones, de tal manera que para la menor concentración de Reductor de Cr (VI) todas las disoluciones disminuyen su pH. Para una adición de Reductor de Cr (VI) hasta una concentración cinco veces mayor, el pH apenas varía en la zona más básica ó incluso aumenta en la zona más neutra.

En las **figuras IX.2-IX.6**, se ha representado la evolución de la I_{corr} y E_{corr} en las disoluciones básicas (**tabla IX.1**). La zona rayada representa el límite entre la corrosión activa ($I_{\text{corr}} > 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y la despreciable ($I_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

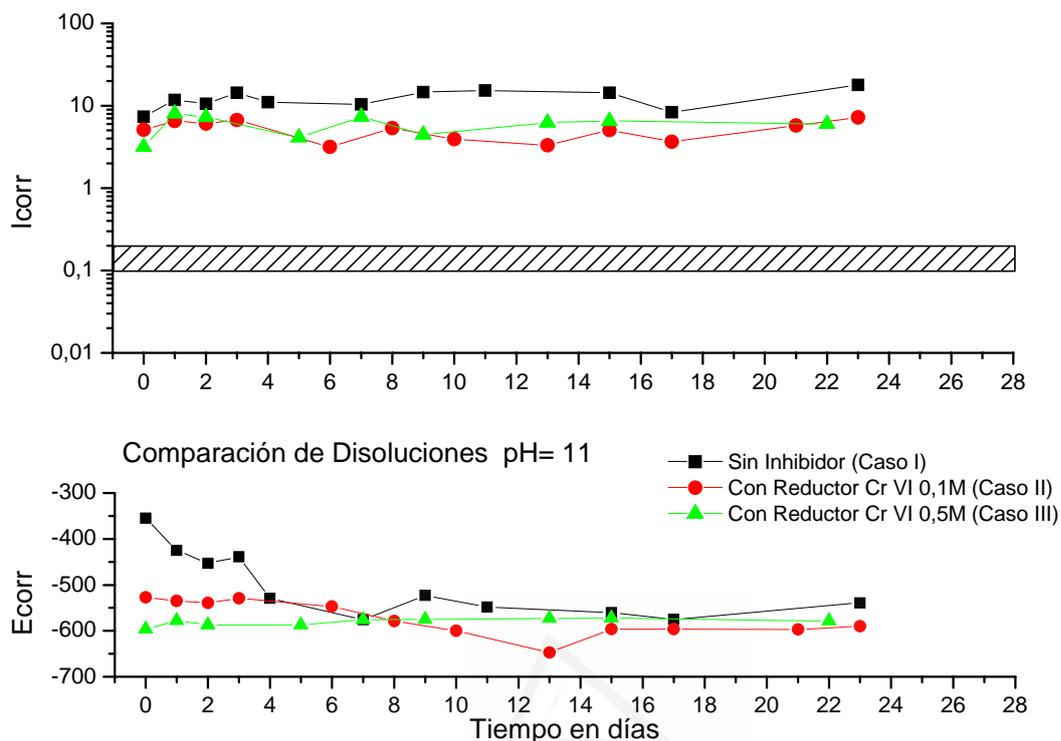


Figura IX.2. Evolución de Icorr y Ecorr con el tiempo en una disolución con pH 11 con diferentes concentraciones de Reductor de Cr VI.

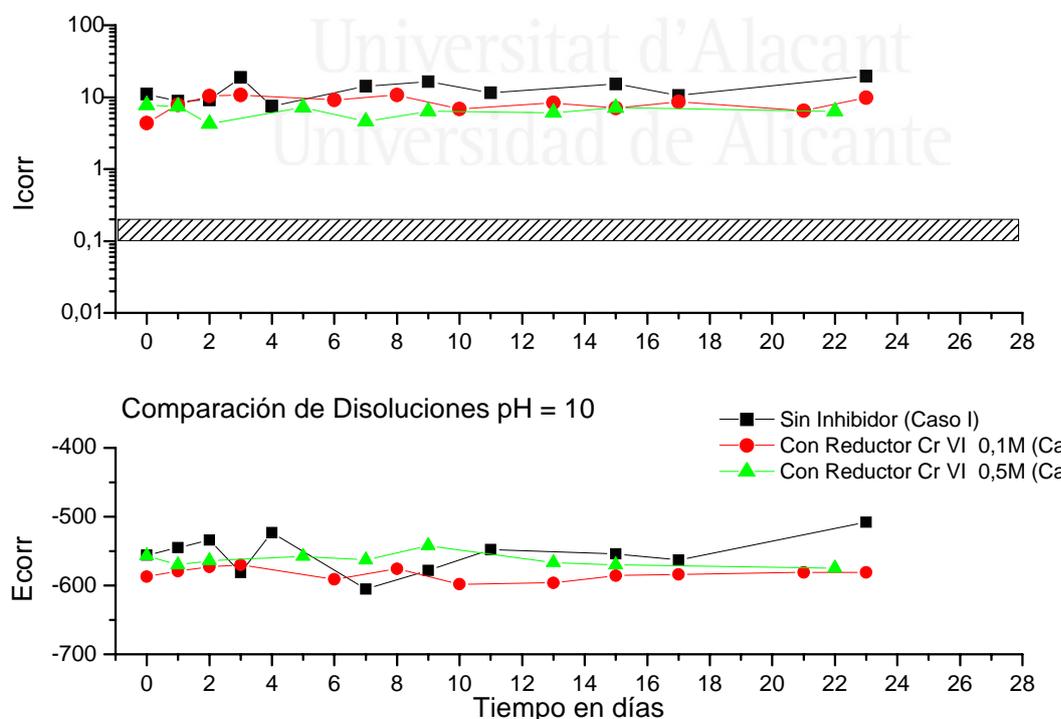


Figura IX.3. Evolución de Icorr y Ecorr con el tiempo en una disolución con pH 10 con diferentes concentraciones de Reductor de Cr VI.

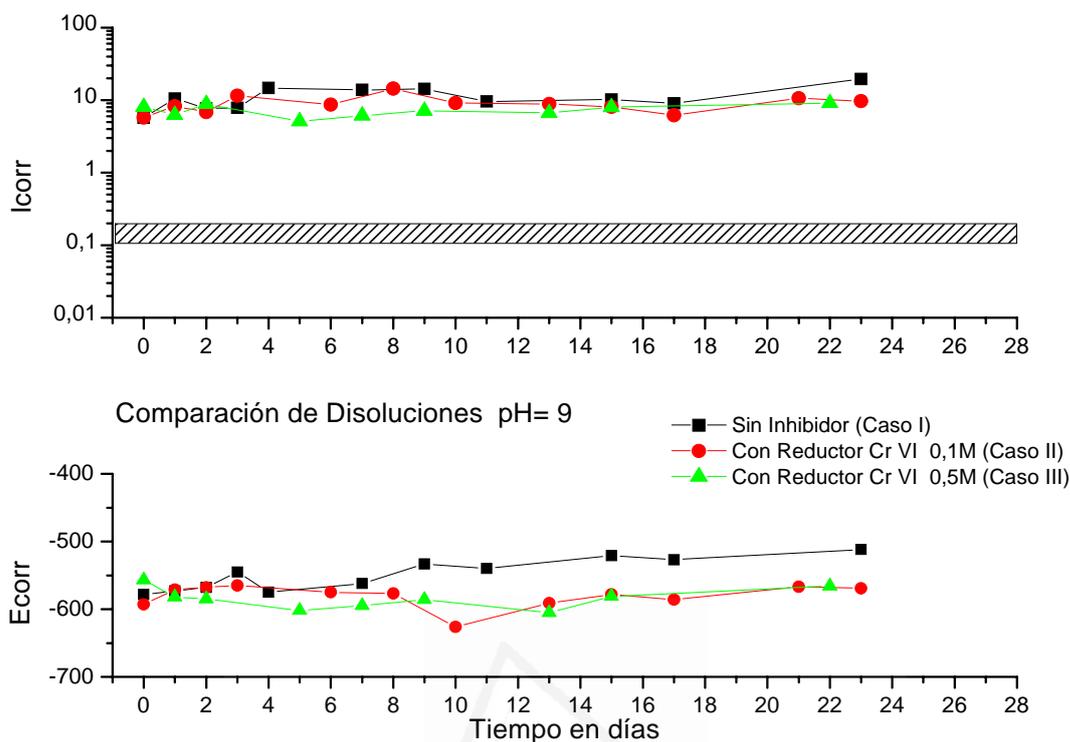


Figura IX.4. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución pH 9 con diferentes concentraciones de Reductor de Cr VI.

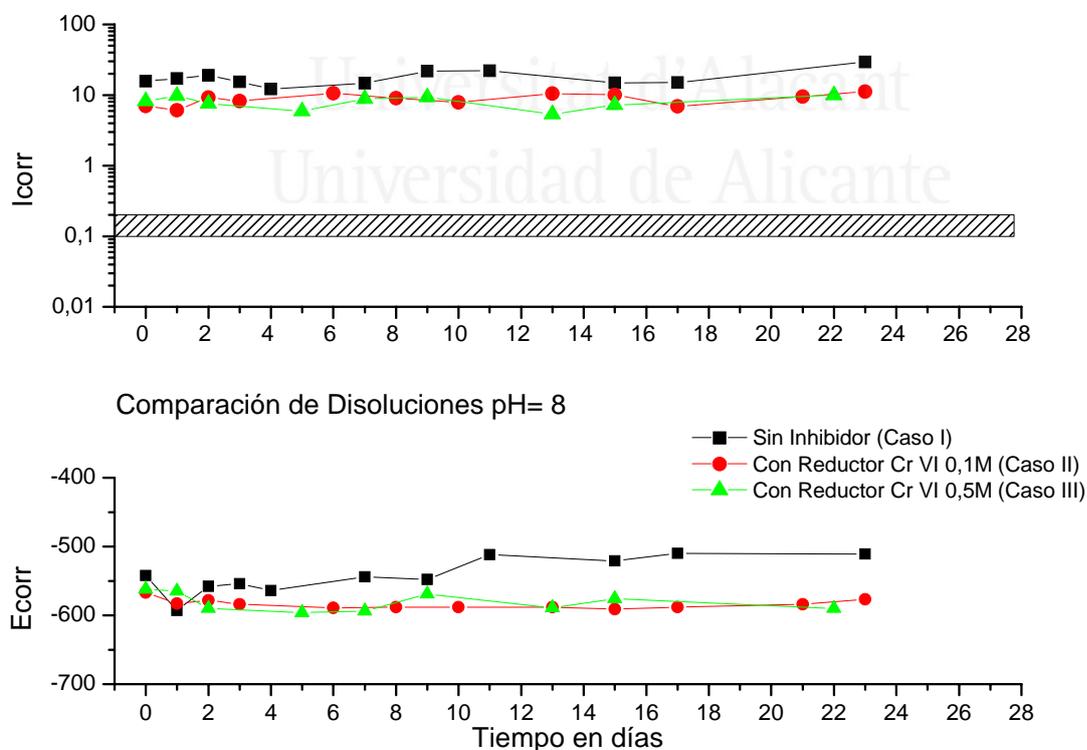


Figura 7. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución con pH = 8 con diferentes concentraciones de Reductor de Cr VI.

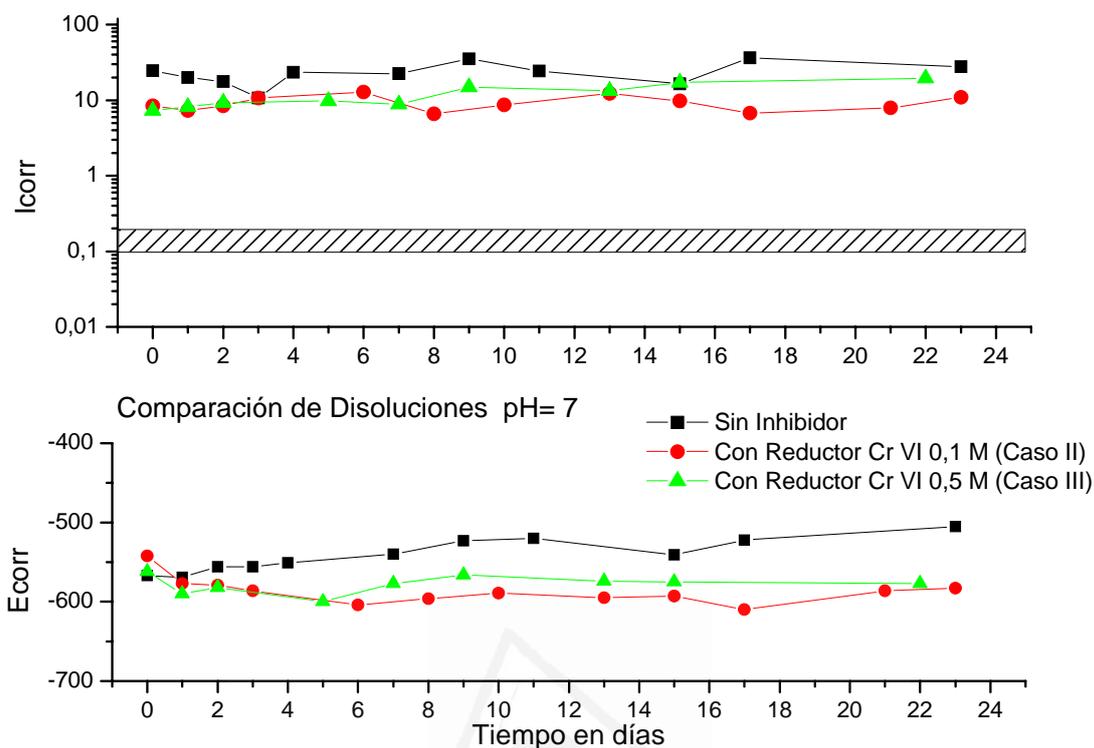


Figura 8. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución pH 7 con diferentes concentraciones de Reductor de Cr VI.

En la **figura IX.2** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 11 sin inhibidor, y con 0,1% y 0,5% de Reductor de Cr (VI) (Sikagrind Chrome 2). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $7,38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin Reductor de Cr (VI), $5,12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 0,1% de Reductor de Cr (VI) y $3,16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 0,5 % de Reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $17,90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $7,22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $6,00 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. El añadido inicial de 0,1% de Reductor de Cr (VI) incide en el nivel de corrosión disminuyendo éste, y al aumentar la concentración hasta 0,5% de Reductor de Cr (VI) disminuye todavía más el nivel de corrosión. La actuación del inhibidor en el proceso de propagación de la corrosión va haciendo que ésta disminuya con el aumento de la concentración. El proceso de variación de los potenciales apenas varía con la adición de inhibidor tendiendo a valores más negativos.

En la **figura IX.3** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $Ca(OH)_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 10 sin inhibidor, y con 0,1% y 0,5% de Reductor de Cr (VI). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $11,04 \mu A/cm^2$, para la disolución sin Reductor de Cr (VI), $4,37 \mu A/cm^2$ para la disolución con concentración 0,1% de Reductor de Cr (VI) y $7,73 \mu A/cm^2$, para la disolución con concentración 0,5% de Reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $19,53 \mu A/cm^2$, $9,88 \mu A/cm^2$ y $6,32 \mu A/cm^2$, respectivamente. El comportamiento obtenido para estos aceros es parecido al caso anterior. El añadido inicial de 0,1% de Reductor Cr (VI) disminuye el nivel de corrosión aunque al final aumenta ligeramente, y al sumar la concentración hasta 0,5% tiene una incidencia similar, aunque en este caso el nivel de corrosión disminuye tanto al principio como al final. La actuación del inhibidor en el proceso de propagación de la corrosión va haciendo que ésta disminuya ligeramente con un comportamiento parecido en ambos casos. El proceso de variación de los potenciales es muy similar a los otros casos, de tal manera que los E_{corr} tienden hacia valores más negativos, aunque apenas varía.

En la **figura IX.4** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $Ca(OH)_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 9 sin inhibidor, y con 0,1% y 0,5% de Reductor de Cr (VI). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $5,72 \mu A/cm^2$, para la disolución sin Reductor de Cr (VI), $5,77 \mu A/cm^2$ para la disolución con concentración 0,1% de Reductor de Cr (VI) y $8,07 \mu A/cm^2$, para la disolución con concentración 0,5% de Reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $19,57 \mu A/cm^2$, $9,70 \mu A/cm^2$ y $9,09 \mu A/cm^2$, respectivamente. En este caso se observó que el efecto del Reductor de Cr (VI) apenas incide inicialmente en el nivel de corrosión y su comportamiento es el de estabilizar las disoluciones hacia niveles de corrosión menores que la disolución sin inhibidor, sin apenas tener influencia. En este caso el recorrido de la E_{corr} con cualquiera de los añadidos de las distintas concentraciones de inhibidor, el potencial se desplaza hacia valores más negativos.

En la **figura IX.5** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $Ca(OH)_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 8 sin inhibidor, y con 0,1% y 0,5 % de reductor de Cr (VI). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $15,67 \mu A/cm^2$, para la disolución sin inhibidor, $6,98 \mu A/cm^2$ para la disolución con concentración 0,1% de reductor de Cr (VI) y $8,24 \mu A/cm^2$, para la disolución con concentración 0,5% de reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $29,33 \mu A/cm^2$, $11,20 \mu A/cm^2$ y $9,99 \mu A/cm^2$, respectivamente. Se aprecia que la adición de inhibidor disminuye el nivel de corrosión tanto en menor como mayor concentración, siendo en ambos casos un comportamiento parecido, aunque con poca trascendencia. En cuanto al potencial de corrosión el comportamiento observado es parecido al caso anterior, ya que al añadir reductor de Cr (VI), los valores de E_{corr} son más negativos en ambas concentraciones.

En la **figura IX.6** se representa la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución de $Ca(OH)_2$ a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH 7 sin inhibidor, y con 0,1% y 0,5% de reductor de Cr (VI). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron $24,59 \mu A/cm^2$, para la disolución sin inhibidor, $8,39 \mu A/cm^2$ para la disolución con concentración 0,1% de reductor de Cr (VI) y $7,27 \mu A/cm^2$, para la disolución con concentración 0,5% de reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron $27,84 \mu A/cm^2$, $10,92 \mu A/cm^2$ y $19,54 \mu A/cm^2$, respectivamente. Con respecto a la evolución de E_{corr} , los valores apenas tuvieron variación. Se puede observar que la adición de reductor de Cr (VI) produce una disminución en el nivel de corrosión con cualquier concentración, teniendo un comportamiento similar inicialmente, y al final disminuye más el nivel de corrosión la menor concentración. En este caso el incremento de la concentración de inhibidor no implica una mejora del efecto inhibidor. Por otra parte la presencia de reductor de Cr (VI) produce pequeños desplazamiento de la E_{corr} hacia valores algo más positivos al inicio y negativos al final, respecto de la disolución sin inhibidor, tanto en concentración 0,1%, como en concentración 0,5% del inhibidor, pero estos desplazamientos no afectan tanto al nivel de corrosión del acero, y por tanto el valor de E_{corr} por sí mismo no es representativo del efecto inhibidor.

En la **figura IX.7**, la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de aceros sumergidos en disolución de $Ca(OH)_2$ saturado con un pH 12,6 a la que se le ha ido añadiendo Cl_2Fe hasta conseguir un pH de 11, 10, 9, 8 y 7 respectivamente. En este caso se representaron la I_{corr} y E_{corr} durante 7 días. Después se añadió reductor de Cr (VI) hasta una concentración 0,1% y el día 23 se incrementó hasta 0,5%, mientras se registraban las I_{corr} y E_{corr} . En una segunda fase, la adición de reductor de Cr (VI) 0,1% produce inicialmente un aumento de I_{corr} que se va estabilizando con el tiempo para más tarde apenas influir sobre los valores iniciales. El efecto de esta adición apenas se observa en E_{corr} , después de la incorporación de inhibidor en baja concentración, ya que el potencial de corrosión no tiene variación. En la tercera fase, el aumento de reductor de Cr (VI) hasta 0,5% apenas afecta a los valores de I_{corr} en ninguna de las disoluciones, ya que inicialmente aumenta, pero luego reestabiliza con el tiempo. Los cambios en la E_{corr} con la segunda adición de inhibidor tampoco tienen incidencia, variando inicialmente para más tarde estabilizarse.

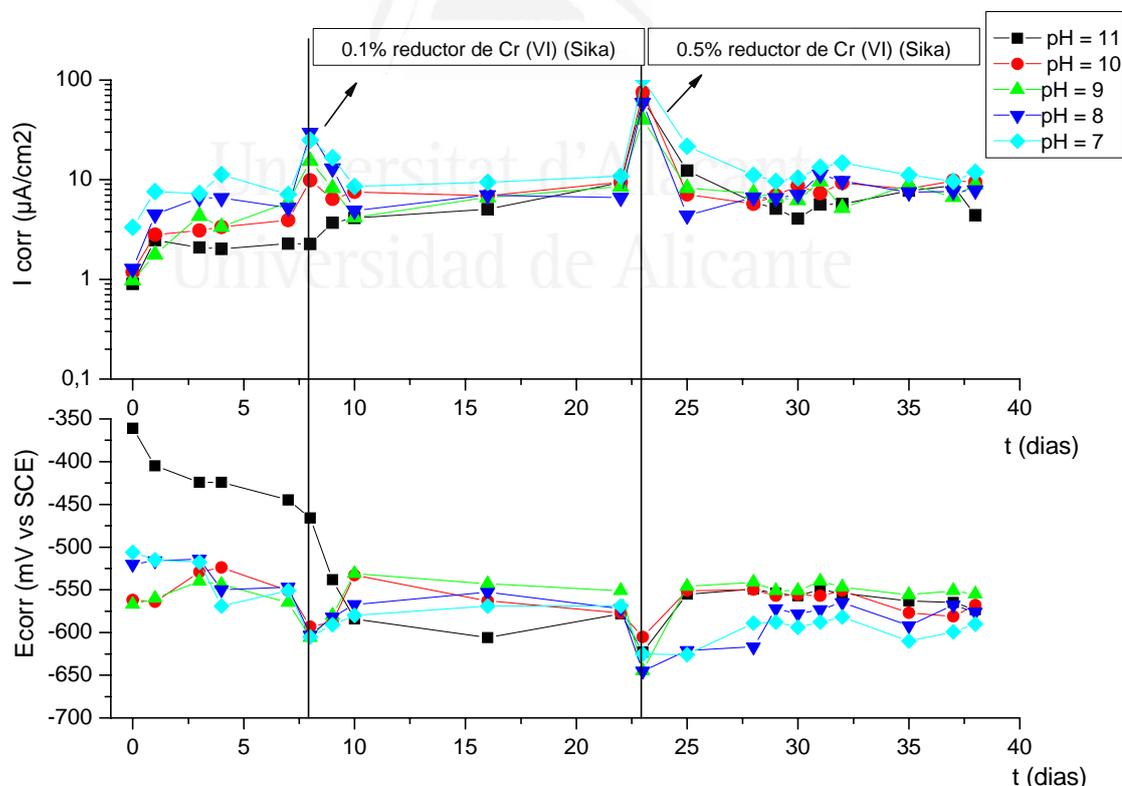


Figura IX.7. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en disoluciones de $Ca(OH)_2$ con distintos pH cuando añadimos diferentes concentraciones de Reductor Cr VI.

La **figura IX.8** representa los valores medios de la I_{corr} para los diferentes pH a partir de una disolución de $Ca(OH)_2$ saturada y distintas concentraciones de reductor de Cr (VI) respectivamente. Se puede observar que en general el nivel de corrosión disminuye con todas las concentraciones de reductor de Cr (VI). La acción inhibidora del reductor de Cr (VI) no se aprecia en todas de las disoluciones estudiadas.

- Para todas las disoluciones la baja concentración de reductor de Cr (VI) (0,1%) produce una disminución del nivel de corrosión.
- Al aumentar la concentración de inhibidor (0,5%), los valores medios de la I_{corr} disminuyen para todas las disoluciones respecto de la disolución sin inhibidor. Para las disoluciones más básica y más neutra la disminución del nivel de corrosión es menor que con la concentración del 0,1 %.

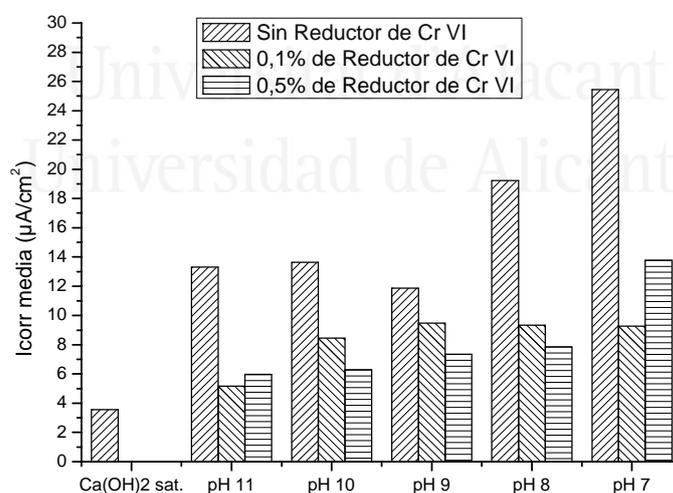


Figura IX.8. Valores medios de I_{corr} para las diferentes disoluciones y concentraciones de Reductor Cr VI.

9.3.2 ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS

La **figura IX.9** muestra los valores iniciales sin inhibidor y finales con inhibidor del pH de las disoluciones con diferentes concentraciones de Fe^{2+} y reductor de Cr (VI). Puede observarse en esta figura que el incremento de la concentración de Fe^{2+} produce una importante disminución en el pH, debido al proceso siguiente:

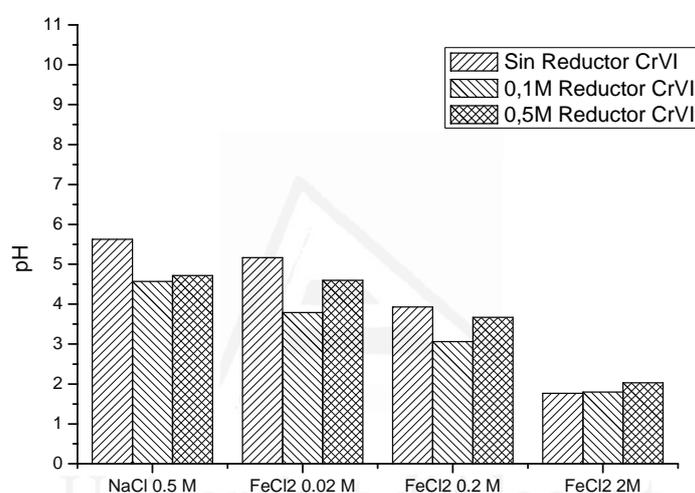


Figura IX.9. Valores de pH en disoluciones diferentes concentraciones de Fe^{2+} y Reductor Cr VI

La adición de reductor de Cr (VI) produce una variación adicional del pH en las disoluciones estudiadas. Para todas las disoluciones disminuye el pH con el aumento de concentración de reductor de Cr (VI); aunque en disoluciones con altas concentraciones de Fe^{2+} el pH aumenta ligeramente y queda en valores muy bajos (zona ácida).

En las **figuras IX.10 a IX.13**, se representa la evolución de la I_{corr} y E_{corr} con el tiempo para las disoluciones de pH ácido (tabla IX.2).

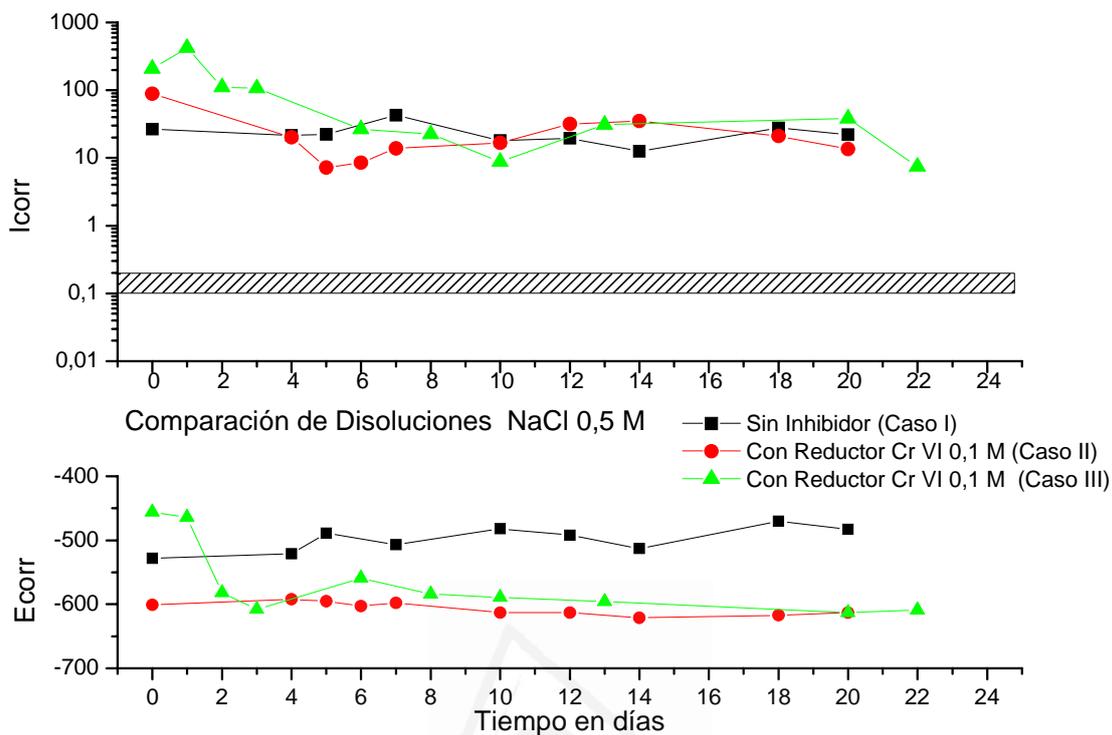


Figura IX.10. Evolución de Icorr y Ecorr con el tiempo en una disolución 0,5 M NaCl con diferentes concentraciones de Reductor Cr VI.

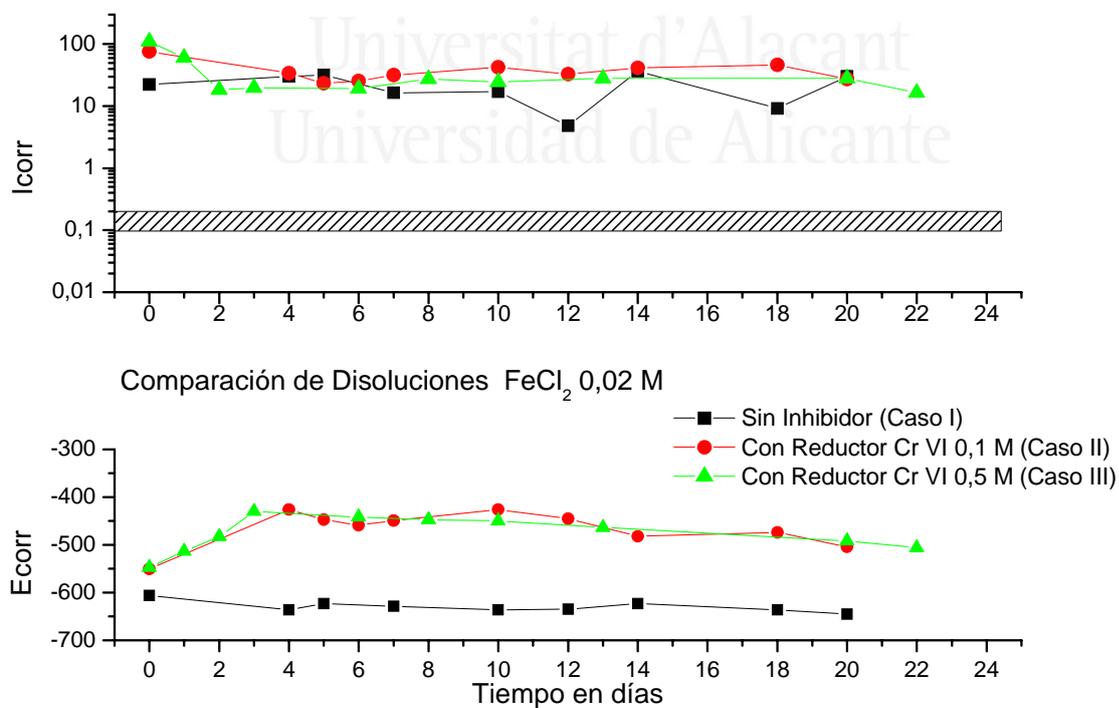


Figura IX.11. Evolución de Icorr y Ecorr con el tiempo en una disolución 0,02 M FeCl₂ con diferentes concentraciones de Reductor Cr VI.

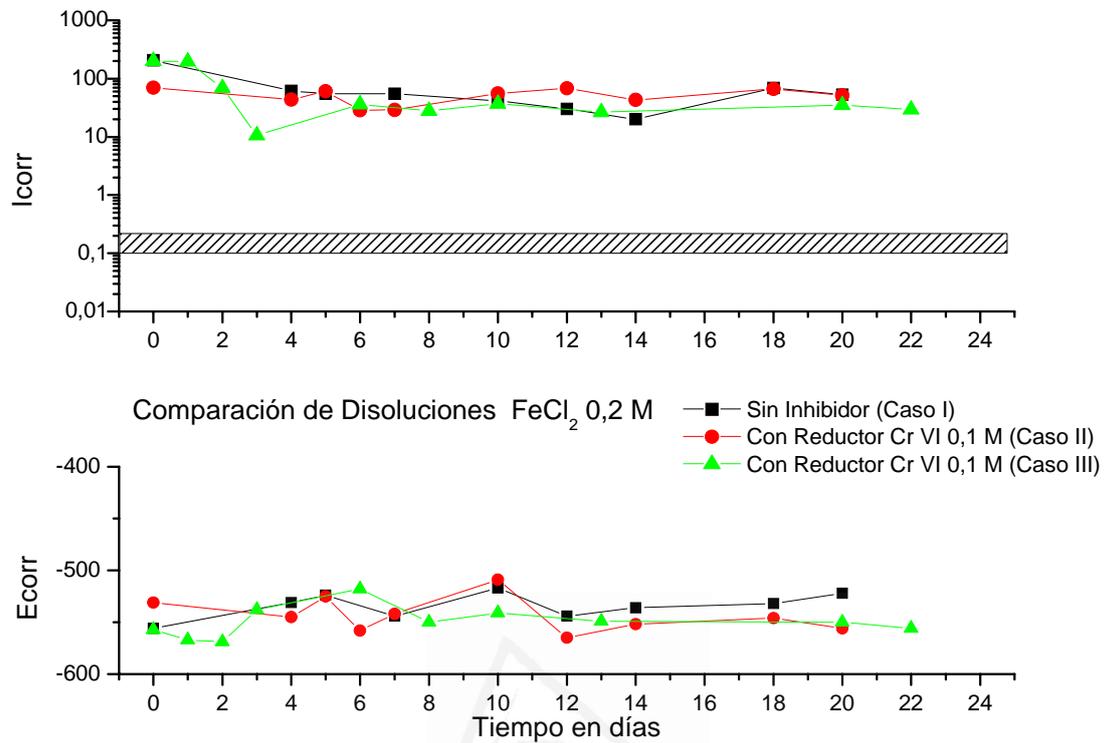


Figura IX.12. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución 0,2 M FeCl_2 con diferentes concentraciones de Reductor Cr VI.

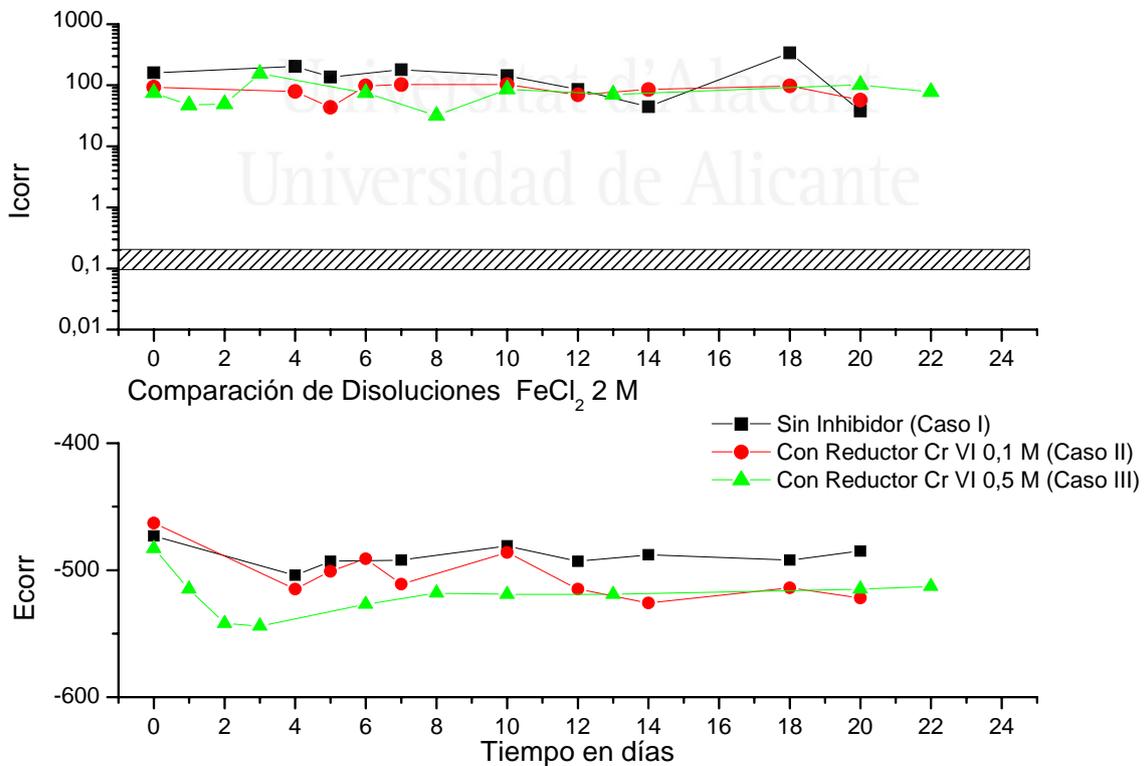


Figura IX.13. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en una disolución 2 M FeCl_2 con diferentes concentraciones de Reductor Cr VI.

En la **figura IX.10** se representa la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 0,5 M NaCl sin reductor de Cr (VI), y con 0,1% y 0,5% de reductor de Cr (VI). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron 26,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin reductor de Cr (VI), 89,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 0,1% de reductor de Cr (VI) y 206,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 0,5% de reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 21,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 13,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 7,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Con respecto a la evolución de E_{corr} , los valores iniciales fueron - 528 mV para la disolución sin reductor de Cr (VI), -601 mV con concentración 0,1% de reductor de Cr (VI) y - 456 mV para la disolución con concentración 0,5%. Los valores finales de la E_{corr} obtenidos para las disoluciones fueron - 483 mV, - 613 mV y - 609 mV, respectivamente.

Se puede observar que la adición de reductor de Cr (VI) implica una variación en el nivel de corrosión. El incremento de la concentración de inhibidor, inicialmente implica un aumento en el nivel de corrosión, pero finalmente mejora el efecto inhibidor de tal manera que una vez han transcurrido unos días de inmersión del electrodo en la disolución, la I_{corr} disminuye cuanto mayor es la concentración de inhibidor. Por otra parte la presencia de reductor de Cr (VI) produce desplazamiento de la E_{corr} hacia valores algo más nobles respecto de la disolución sin reductor de Cr (VI), produciéndose potenciales más negativos con el paso del tiempo, pero estos desplazamientos no afectan tanto al nivel de corrosión del acero, y por tanto el valor de E_{corr} por sí mismo no es representativo del efecto inhibidor..

En la **figura IX.11** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 0,02 M FeCl_2 sin reductor de Cr (VI), y con 0,1% y 0,5% de reductor de Cr (VI). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron 22,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución sin reductor de Cr (VI), 76,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la disolución con concentración 0,1% de reductor de Cr (VI) y 110,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para la disolución con concentración 0,5% de reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 30,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 27,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y 16,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente.

Se aprecia que la adición de pequeñas cantidades de reductor de Cr (VI) aumenta el nivel de corrosión el primer día, sin embargo una vez trascurren unos días el nivel de corrosión disminuye hasta valores similares a los de la disolución sin inhibidor; un posterior aumento de la concentración de reductor de Cr (VI) tiene la misma influencia en el valor de I_{corr} . En cuanto al potencial de corrosión el comportamiento observado es diferente al caso anterior, ya que al añadir reductor de Cr (VI), los valores de E_{corr} son más positivos, pero si añadimos más concentración de inhibidor, la respuesta es parecida.

En la **figura IX.12** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 0,2 M $FeCl_2$ sin reductor de Cr (VI), y con 0,1% y 0,5% de reductor de Cr (VI). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron 207,3 $\mu A/cm^2$, para la disolución sin reductor de Cr (VI), 69,5 $\mu A/cm^2$ para la disolución con concentración 0,1% de reductor de Cr (VI) y 201,2 $\mu A/cm^2$, para la disolución con concentración 0,5% de reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 52,9 $\mu A/cm^2$, 51,3 $\mu A/cm^2$ y 29,5 $\mu A/cm^2$, respectivamente. En este caso se observó que el efecto del inhibidor no influye inicialmente en el nivel de corrosión, y finalmente el comportamiento con inhibidor tampoco varía el nivel de corrosión respecto de la disolución sin inhibidor, bajando un poco la I_{corr} con la mayor concentración. En este caso el recorrido de la E_{corr} apenas tiene incidencia con la adición de inhibidor ya que éste no varía.

Finalmente en la **figura IX.13** se presenta la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo, del acero introducido en una disolución 2 M $FeCl_2$ sin reductor de Cr (VI), y con 0,1% y 0,5% de reductor de Cr (VI). Los valores iniciales de I_{corr} registrados fueron 159,9 $\mu A/cm^2$, para la disolución sin reductor de Cr (VI), 92,4 $\mu A/cm^2$ para la disolución con concentración 0,1% de reductor de Cr (VI) y 74,7 $\mu A/cm^2$, para la disolución con concentración 0,5% de reductor de Cr (VI). El valor final de la I_{corr} obtenido para las disoluciones fueron 37,7 $\mu A/cm^2$, 92,4 $\mu A/cm^2$ y 78,3 $\mu A/cm^2$, respectivamente. El comportamiento obtenido para estos aceros es diferente que el previamente observado para la disolución 0,2 M $FeCl_2$. El añadido inicial de 0,1% de reductor de Cr (VI) disminuye el nivel de corrosión, y al aumentar la concentración

hasta 0,5% de inhibidor disminuye más el nivel de corrosión. Sin embargo, la actuación final del inhibidor en el proceso de propagación de la corrosión va haciendo que ésta aumente con un efecto más negativo en ambas concentraciones. El proceso de variación de los potenciales es muy similar con inhibidor y sin inhibidor, con un ligero desplazamiento hacia valores más nobles.

En la **figura IX. 14**, la evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo de aceros sumergidos en disolución de NaCl y diferentes concentraciones de $FeCl_2$. En este caso se representaron la I_{corr} y E_{corr} durante 31 días. Después se añadió reductor de Cr VI hasta una concentración 0,1% y 22 días después se incrementó hasta 0,5%, mientras se registraban las I_{corr} y E_{corr} . En una primera fase, la adición de 0,1% de reductor de Cr (VI) produce inicialmente un aumento de I_{corr} , aunque después los niveles de corrosión disminuyen, y en una segunda fase el aumento de I_{corr} es mucho más pronunciado, para que finalmente vuelva a bajar el nivel de corrosión, siendo este efecto más acusado en los aceros sumergidos en 0,2 M $FeCl_2$ y 2 M $FeCl_2$ y llegando a los mismos niveles iniciales en los aceros sumergidos en 0,02 M $FeCl_2$ y 0,5 M. El efecto de esta adición se observa en E_{corr} , después de la incorporación de 0,1% de reductor de Cr (VI), ya que el potencial de corrosión tiene una variación hacia valores más negativos sobre todo al principio de la adición. En la segunda fase, el aumento de reductor de Cr (VI) hasta 0,5% también afecta a los valores de E_{corr} y los hace más negativos. En general hay poca incidencia sobre los valores de los potenciales.

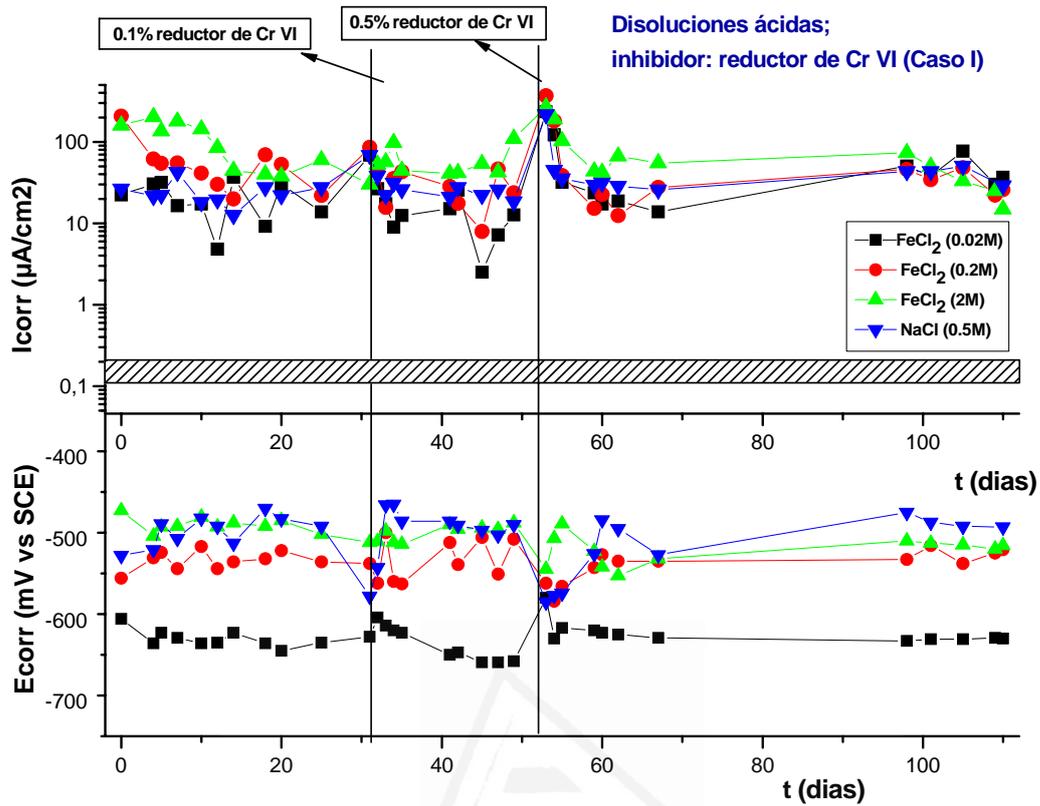


Figura IX.14. Evolución de I_{corr} y E_{corr} con el tiempo en NaCl y disoluciones de $FeCl_2$ cuando se añaden diferentes concentraciones de Reductor de Cr VI

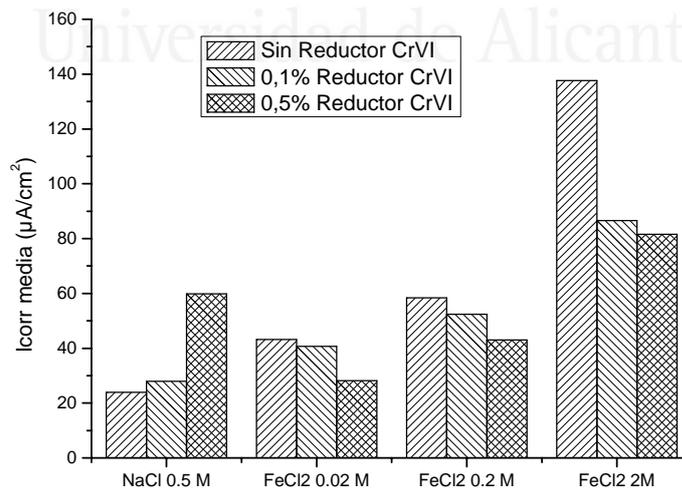


Figura IX.15 Valores medios de I_{corr} para las diferentes disoluciones y concentraciones de Reductor Cr VI

La **figura IX.15** representa los valores medios de la I_{corr} para las diferentes concentraciones de Fe^{+2} y reductor de Cr (VI), respectivamente. Se puede observar que el incremento en la concentración de Fe^{+2} produce un aumento en el nivel de corrosión para las disoluciones sin inhibidor. La acción de reductor de Cr (VI) influye de forma diferente sobre el proceso de corrosión dependiendo de su concentración y de la concentración de Fe^{+2} .

- Para todas las disoluciones la baja concentración de reductor de Cr (VI) (0,1%) produce disminución de la corrosión excepto para la disolución NaCl 0,5M. Altas concentraciones de reductor de Cr VI (0,5%) tiene el mismo efecto (disminuye más el nivel de corrosión, excepto para la disolución NaCl 0,5M).

9.3.3. PÉRDIDAS DE MASA GRAVIMÉTRICA

La pérdida de masa electroquímica, calculada por medio de la Ley de Faraday, se presenta en la **figura IX.16**, comparada con la pérdida de masa gravimétrica, y puede observarse que casi todos los puntos están dentro o cercanos del factor de error aceptado 2. Por lo tanto los valores de B asumidos (26 mV) pueden ser considerados como correctos. En algunos puntos existe la tendencia a una mayor pérdida electroquímica que gravimétrica, ello se atribuye a un posible error en la determinación gravimétrica.

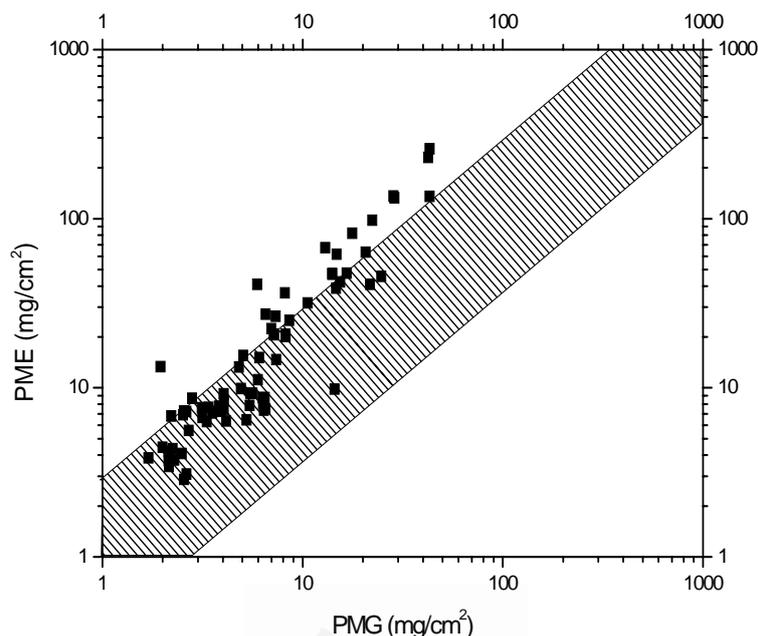


Figura IX.16. Comparación entre la pérdida de masa electroquímica (PME, calculada mediante la Ley de Faraday) y la pérdida de masa gravimétrica, PMG.

9.3.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Las **figuras IX.17-IX.19** muestran los diagramas de Nyquist y Bode de en las disoluciones básicas. Estos gráficos fueron usados para calcular R_T (equivalente a la R_p de la técnica de resistencia de polarización) para cada uno de los sistemas.

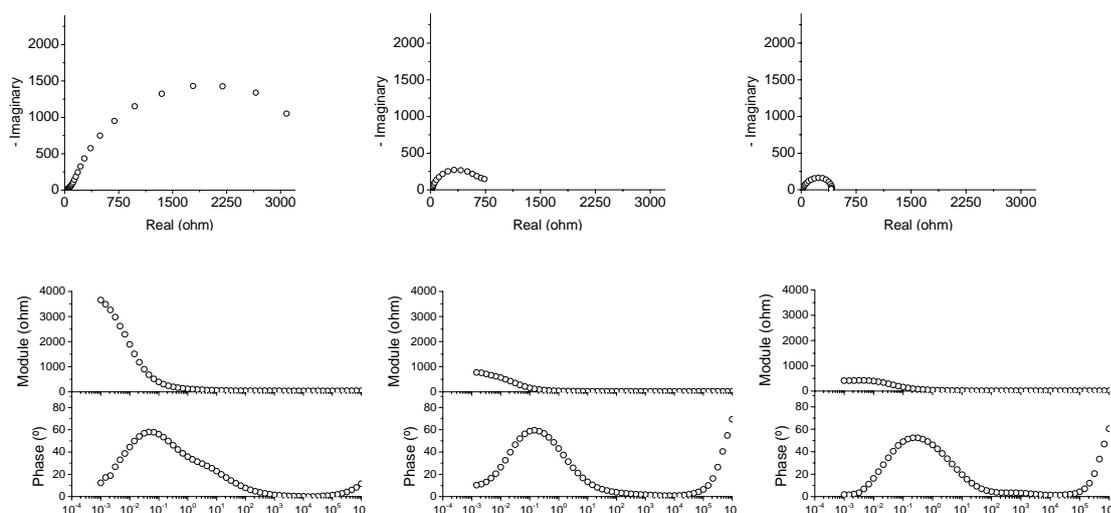


Figura IX.17. Diagramas de Nyquist y Bode de barras de acero introducidas en disoluciones que contienen Ca(OH)_2 con pH 11 y : (izquierda) 0% reductor Cr (VI), (centro) 0,1% reductor Cr (VI) y (derecha) 0,5% reductor Cr (VI).

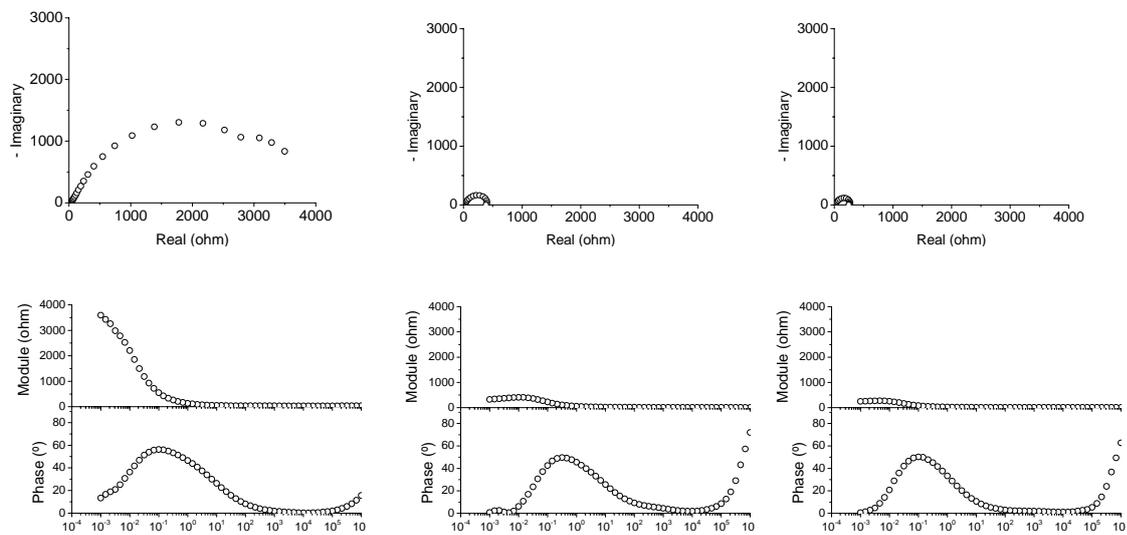


Figura IX.18. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en disoluciones que contienen Ca(OH)₂ con pH 9 y :(izquierda) 0% reductor de Cr (VI), (centro) 0,1% reductor de Cr (VI) y (derecha) 0,5% reductor de Cr (VI).

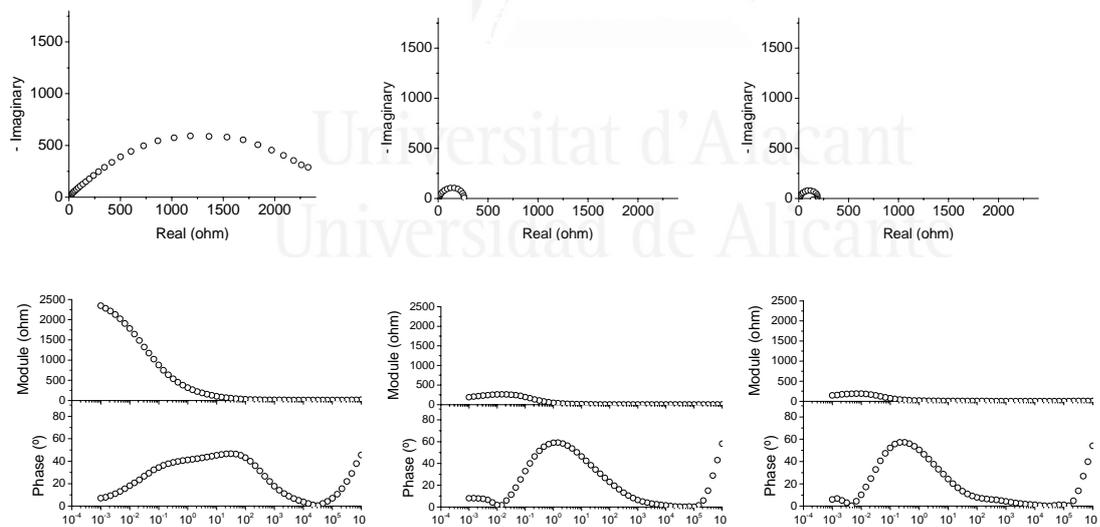


Figura 21. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en disoluciones que contienen Ca(OH)₂ con pH 7 y : (izquierda) 0% reductor de Cr (VI), (centro) 0,1% reductor Cr (VI) y (derecha) 0,5% reductor Cr (VI).

Las **figuras IX.20-IX.23** muestran los diagramas de Nyquist en las disoluciones ácidas. Estos gráficos también se utilizaron para calcular R_T para cada uno de los sistemas.

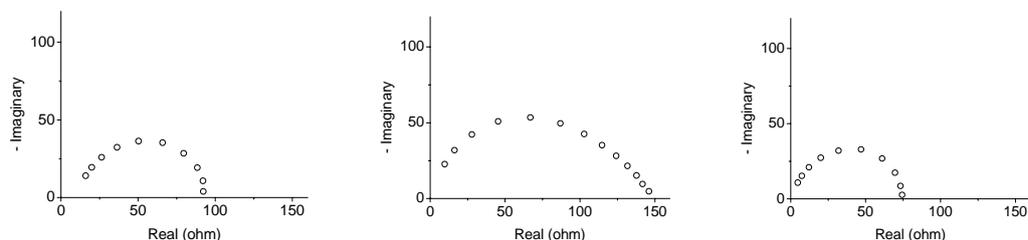


Figura IX.20. Diagramas de Nyquist y Bode de barras de acero introducidas en disoluciones que contienen 0,5 M NaCl y : (izquierda) 0% reductor Cr (VI), (centro) 0,1% reductor Cr (VI) y (derecha) 0,5% reductor r (VI).

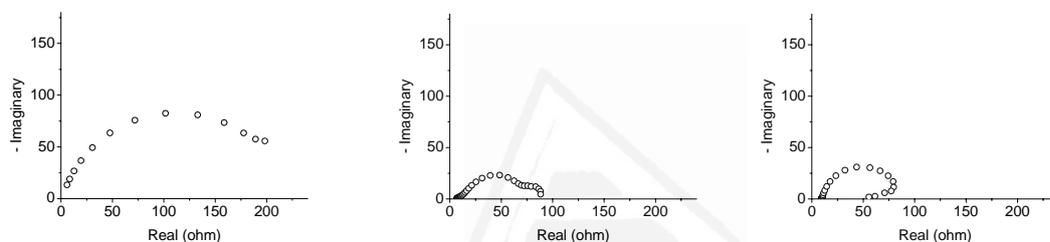


Figura IX.21. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en disoluciones que contienen 0,02 M FeCl_2 , y: (izquierda) 0% reductor Cr (VI), (centro) 0,1% reductor Cr (VI) y (derecha) 0,5% reductor Cr (VI).

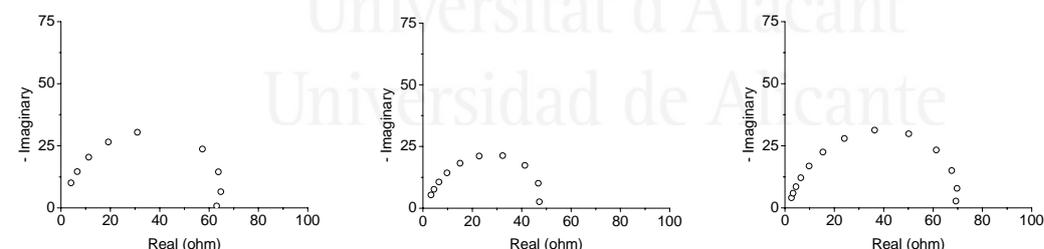


Figura IX.22. Diagramas de Nyquist y Bode para barras de acero introducidas en disoluciones que contienen 0,2 M FeCl_2 , y: (izquierda) 0% reductor Cr (VI), (centro) 0,1% reductor Cr (VI) y (derecha) 0,5% reductor Cr (VI).

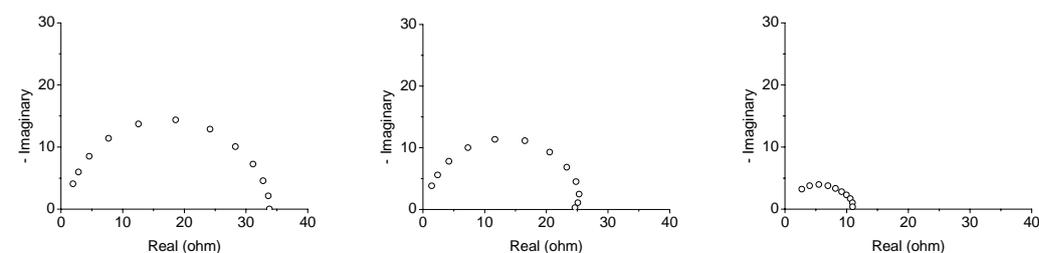


Figura IX.23. Diagramas de Nyquist para barras de acero introducidas en disoluciones que contienen 2 M FeCl_2 , y: (izquierda) 0% reductor Cr (VI), (centro) 0,1% reductor Cr (VI) y (derecha) 0,5% reductor Cr (VI).

En la **figura IX.24** se comparan los valores de R_p (obtenidos mediante la técnica de resistencia de polarización) con los R_T (obtenidos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica). Puede observarse que existe una buena correlación entre los datos.

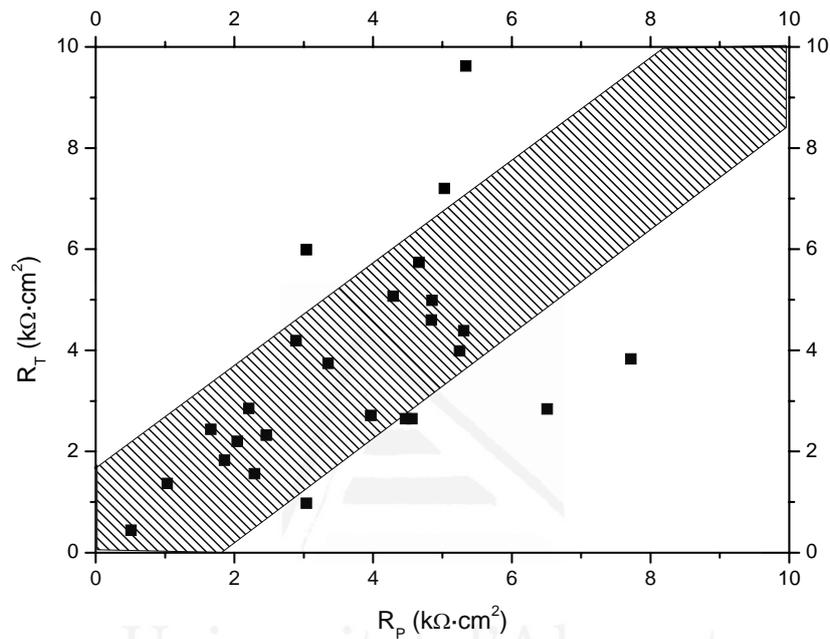


Figura IX.24. Comparación entre R_p (resistencia de polarización) y R_T (espectroscopia de impedancia electroquímica).

Las figuras IX.25 y IX.26 muestran los valores de capacitancia para los sistemas estudiados. La investigación de las razones particulares de la existencia de estas capacitancias está más allá del alcance del presente trabajo.

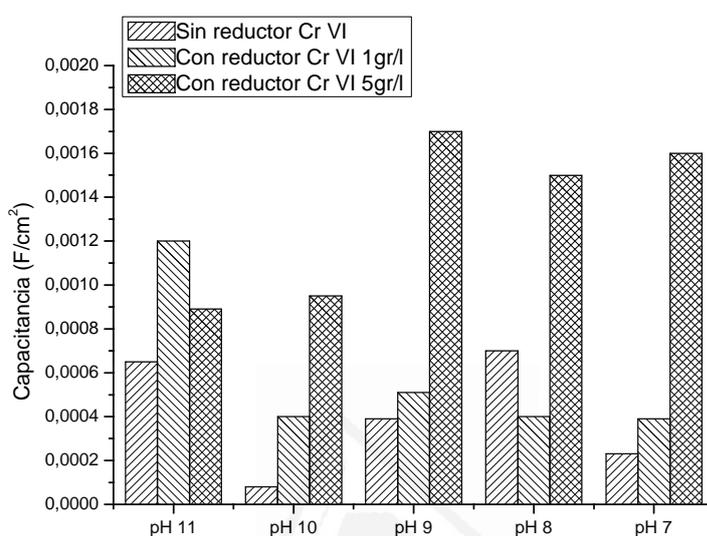


Figura IX.25. Influencia del pH sobre la capacitancia de la doble capa en la interfase entre los electrodos y la disolución en los medios básicos.

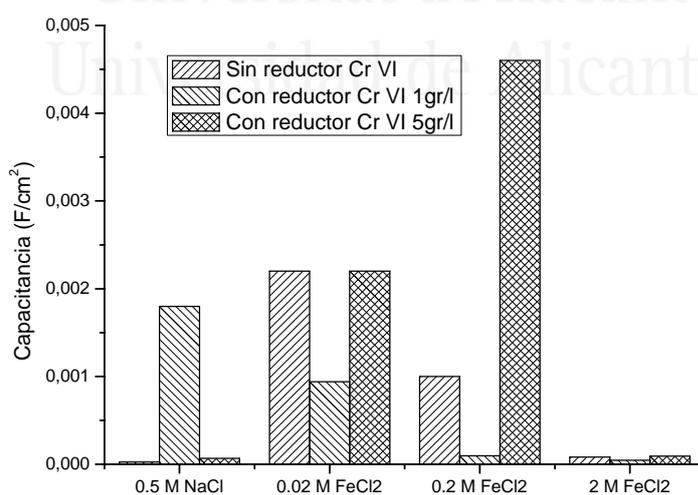


Figura IX.26. Influencia de la concentración de Fe^{2+} sobre la capacitancia de la doble capa en la interfase entre los electrodos y la disolución en los medios ácidos.

9.4. DISCUSIÓN

9.4.1. INFLUENCIA DEL pH EN EL NIVEL DE CORROSIÓN.

La relación entre los valores de la I_{corr} media sobre el pH inicial de las disoluciones se muestra en la **figura IX.27**. En esta figura también se representa los valores obtenidos en trabajos previos en un amplio rango de pH [Garcés, P. et al. (2005); Garcés, P. et al. (2008); Goñi, S. et al. (1990)].

Se confirma la tendencia general de los estudios realizados, distinguiendo las tres regiones en el comportamiento del nivel de corrosión respecto del pH:

- Región ácida (pH<5) la Intensidad de corrosión aumenta cuando los valores de pH son bajos.
- Región de pH intermedio (pH entre 5 y 11). El nivel de corrosión no disminuye mucho con el aumento del valor del pH.
- Región básica para pH por encima de 11. En este caso existe una fuerte disminución de I_{corr} cuando el pH disminuye.

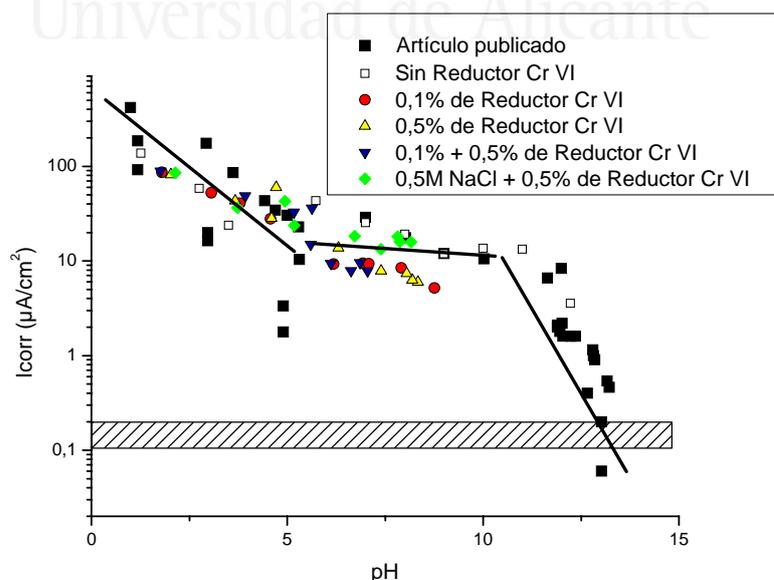


Figura IX.27. Relación entre la velocidad de corrosión media y el pH del medio. Datos bibliográficos a partir de [Garcés, P. et al. (2005); Garcés, P. et al. (2008); Goñi, S. et al. (1990)].

El conjunto del rango de pH puede ajustarse a una ecuación polinómica con trazado sigmoideo como puede observarse en la **figura VIII.28** .

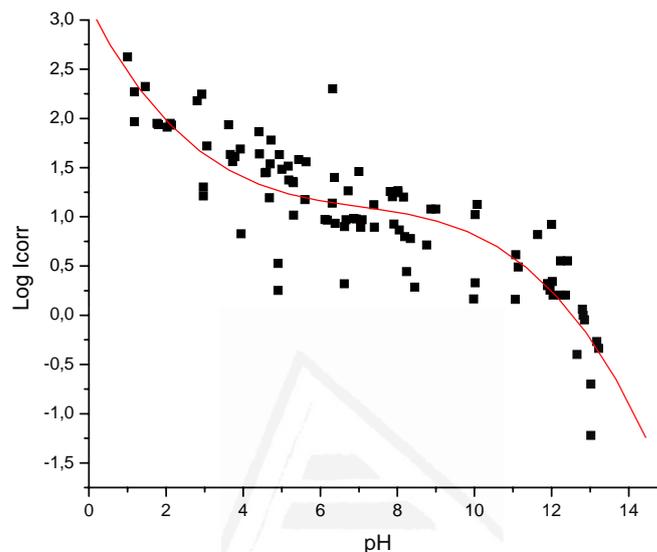


Figura IX.28. Relación polinómica entre el logaritmo velocidad de corrosión media y el pH del medio.

9.4.2 RELACION ENTRE EL NIVEL DE CORROSIÓN Y LA RELACIÓN $[Cl^-]/[OH^-]$

Si se representa el valor de I_{corr} en función de la relación $[Cl^-]/[OH^-]$, entonces se diferencian en la gráfica dos regiones, como en los casos anteriores, a diferencia de las tres regiones que se apreciaban en la relación con el pH. En la **figura IX.29**. se se observa, como en otros casos, que en las regiones ácidas y neutras, la I_{corr} disminuye poco cuando baja la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ hacia 10^2 y para la región básica (pH alrededor de 9,5) , con valores de $[Cl^-]/[OH^-] < 10^2$ existe una fuerte variación de la I_{corr} con la relación $[Cl^-]/[OH^-]$.

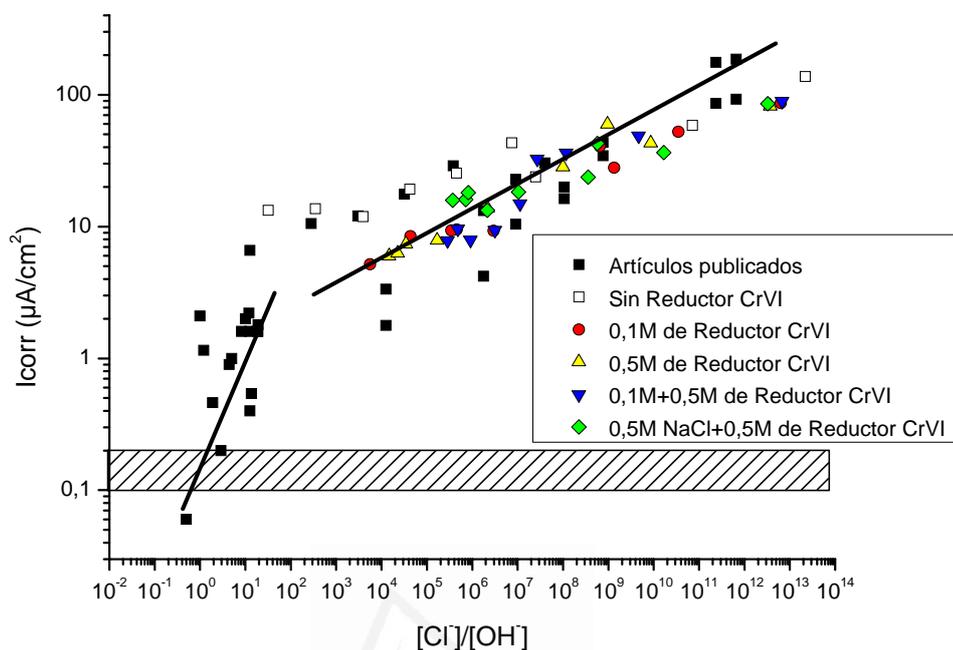


Figura IX.29. Relación entre el nivel de corrosión y el cociente $[Cl^-]/[OH^-]$. Datos bibliográficos a partir de [Garcés, P. et al. (2005); Garcés, P. et al. (2008); Goñi, S. et al. (1990)]

9.4.3. EFECTO INHIBIDOR DEL REDUCTOR DE CR (VI)

En general, se ha observado que la presencia de reductor de Cr VI produce una disminución en el nivel de corrosión del acero en todas las disoluciones estudiadas, sobre todo en las disoluciones básicas. La mayor adición de reductor de Cr (VI) proporciona un descenso en el nivel.

Si la concentración de Fe^{2+} es baja o inexistente (períodos iniciales de la corrosión por picadura), la adición de reductor de Cr (VI) disminuye ligeramente el nivel de corrosión. Si la concentración de Fe^{2+} es mayor (equivalente a largos períodos de propagación de las picaduras), la adición de reductor de Cr (VI) reduce más el nivel de corrosión del acero. El incremento adicional de la concentración de reductor de Cr (VI) produce una pequeña disminución del nivel de corrosión del acero o no lo modifica sensiblemente.

Por tanto si el área de corrosión en el acero debido a la presencia de cloruros es alta, el reductor de Cr (VI) puede ser eficaz para reducir el proceso de corrosión, tanto más cuanto mayor sea su concentración.

9.5. CONCLUSIONES

Según el estudio realizado sobre disoluciones básicas y neutras de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con pH desde 11 hasta 7 y disoluciones ácidas con concentración 0,02M, 0,2M y 2M de FeCl_2 y NaCl 0,5M, simulando diferentes ambientes de corrosión por picadura debida a la presencia de iones cloruro, y a las que se le añadió Reductor de Cr (VI) (Sikagrind Chrome 2), se puede extraer las siguientes conclusiones:

- La adición de reductor de Cr (VI) ha mostrado un ligero efecto inhibitor en la corrosión del acero en el inicio del período de propagación, cuando la concentración de cloruros y protones no es muy alta.
- Para las disoluciones tanto básicas como ácidas, la adición de reductor de Cr VI disminuye el pH ligeramente, siendo el comportamiento contrario con el aumento en la concentración.
- Si el proceso de corrosión está muy desarrollado, con altas concentraciones de cloruro y de protones, cualquier adición de reductor de Cr VI puede reducir los niveles de corrosión, con mejor comportamiento al aumentar la concentración.
- En este trabajo, sólo para las disoluciones de NaCl 0,5M, los valores de i_{corr} aumentaron para cualquier concentración de reductor de Cr (VI), tratándose de una excepción en todo el rango de pH e iones Fe^{+2} estudiado.

Capítulo 10
**ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA
RAMAN Y FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X
[XPS] DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN
OBTENIDOS EN LOS MEDIOS ESTUDIADOS.**

Saber que se sabe lo que se sabe y que no se sabe lo que no se sabe; he aquí el verdadero saber.

Confucio



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

10. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN Y FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X [XPS] DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN OBTENIDOS EN LOS MEDIOS ESTUDIADOS.

10.1. INTRODUCCION

La comprensión de los mecanismos de oxidación es de importancia fundamental en el control de la corrosión y es, por lo tanto, muy importante tanto desde el punto de vista tecnológico como económico.

La composición de los óxidos generados durante el desarrollo de la pila de corrosión para diferentes metales ha sido objeto de estudio de diversas investigaciones, principalmente porque puede proporcionar un mayor entendimiento de los mecanismos de la corrosión. Difracción de rayos X, espectrofotometría de absorción infrarroja y métodos electroquímicos son las técnicas que más se han empleado en tales estudios.

Óxidos y oxihidróxidos (1), los principales productos de la corrosión metálica absorben fuertemente la radiación infrarroja y sin embargo dispersan de forma débil la luz. Esta es la razón del gran número de estudios de composición de productos de corrosión utilizando espectrofotometría IR comparados con los realizados aplicando la técnica de espectroscopia Raman.

Sin embargo, a pesar de este inconveniente, la espectroscopia Raman presenta al menos dos ventajas sobre la espectroscopia IR: no hay necesidad de preparación de la muestra y los espectros de la interfase metal-agua son fáciles y rápidos de obtener.

Otra técnica que permite la caracterización de superficies es la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) [Moulder, J.E. et al. (1986)]. A través de ella se pueden conocer los elementos químicos que hay presentes en la

superficie de la muestra y la naturaleza de los enlaces químicos que existen entre estos elementos. Así mismo, procesando los datos convenientemente, se puede conocer la composición elemental de las especies presentes en la muestra.

La muestra a analizar es irradiada con un haz de rayos X, **figura X.1**. El fotón incidente posee energía suficiente para expulsar un electrón interno, llamado fotoelectrón, fuera del átomo. La detección de los fotoelectrones, procedentes de diferentes átomos, permite diferenciarlos y determinar su energía de ligadura al núcleo, valor que es característico de cada átomo y del entorno atómico en el que se encuentra.

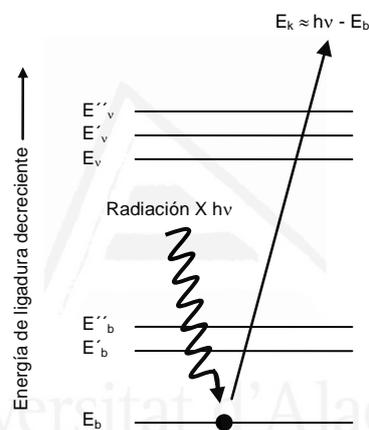


Figura X.1. Esquema del proceso XPS. El haz incidente está constituido por fotones de rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones.

En el presente trabajo se ha estudiado, mediante aplicación de la técnica de Raman, la composición de la película de óxidos presentes en la interfase de un acero de refuerzo (armadura) con disoluciones que simulan las condiciones existentes en el interior de una picadura o zonas de corrosión localizada, como consecuencia de la acción de los iones cloruro. Paralelamente se discute la información obtenida con los niveles de corrosión media obtenida para cada medio estudiado.

10.2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

10.2.1. PREPARACIÓN DE PROBETAS

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron barras de acero corrugado, cuya composición es la detallada en la **tabla IV.1.** Previamente las barras fueron limpiadas mediante su introducción en una disolución de HCl:H₂O 1:1 con una disolución de hexametenilamina A continuación se limpiaron los restos de óxido con papel de lija, y por último se introdujeron en una disolución de acetona a fin de eliminar totalmente la grasa que tuvieran presente.

Para conocer la Intensidad de corrosión de cada barra, se procedió a realizar el estudio, tal y como se describió la fase experimental en el Capítulo IV, utilizando una célula de corrosión similar a la mostrada en la figura IV.2, similar a los estudios previos, con dos barras iguales y un electro de carbono.

Se prepararon disoluciones de NaCl 0.5M (simulación de la concentración en agua de mar, pH neutro) y disoluciones de FeCl₂ de concentraciones 0.02M, 0.2M, 2M (simulación del ambiente en el interior de una picadura inducida por ataque por cloruros). Por otra parte, se preparó una disolución de referencia con Ca(OH)₂ saturado. La tabla correspondiente muestra la caracterización de estas disoluciones sintéticas.

De igual manera que en todos los estudios realizados, la técnica electroquímica usada para medir la velocidad de corrosión fue el método de resistencia de polarización (R_p)

10.2.2. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro modelo LabRam (de la marca Jobin-YvonHoriba) equipado con un microscopio con focal. Se utilizaron una rendija de 200 nm y una abertura confocal de 600 nm. La fuente de excitación empleada fue un láser de He-Ne de 17 mW, a 632.8 nm. El haz del láser se focalizó

sobre la muestra en un *spot* de 2- μm mediante un objetivo Olympus 50x de larga distancia y de apertura numérica de 0.5. La resolución del espectrómetro fue en todos los casos mejor que 3 cm^{-1} , empleando un detector tipo CCD (*chargecoupleddevice*) de dimensiones 1064 x 256 pixeles y enfriado por efecto Peltier.

Las muestras a analizar fueron obtenidas a partir de de las barras de acero corrugado, mediante corte en cilindros de 5mm. Cada muestra fue introducida previamente en las disoluciones de estudio: FeCl_2 2M, FeCl_2 0.2M, FeCl_2 0.02M y NaCl 0.5M. Se obtuvo el espectro Raman a 1 día, 4 días y 90 días.

Analizando los espectros mostrados en cada una de las figuras se observarán los distintos tipos de óxidos que se pueden producir sobre la superficie del acero. Estos espectros que serán objeto de un estudio posterior más detenido, denotan la presencia de algunos compuestos resultantes de la corrosión, y que se ponen de manifiesto por la presencia de un pico en la posición de la banda Raman característica del mismo.

10.2.3. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FOTO-ELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Los análisis han sido realizados con un espectrómetro electrónico VG-Microtech Multilab. Las muestras han sido irradiadas con rayos X procedentes de un ánodo de Mg (emisión K_{α} 1253.6 eV) empleando el analizador en forma de energía constante con un paso de energía de 50 eV.

Durante la emisión de rayos X, la potencia ha sido de 300 W (20 mA, 15kV). La presión en el interior de la cámara de análisis ha sido mantenida a $5 \cdot 10^{-10}$ mbars y a una temperatura de 173 K. Las escalas de las energías de enlace (E_b) han sido calibradas con referencia al C 1s a 284.6 eV. La precisión de los valores de E_b es de ± 0.2 eV. Dependiendo de la escala de energía utilizada el rango de resolución espectral oscila de 0.10 a 0.15 eV. Los valores para E_b han sido obtenidos usando el programa Peak-fit incorporado al control del programa informático del espectrómetro.

10.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

10.3.1 RESULTADOS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La **figura X.2** presenta los valores de I_{corr} media registrados en los aceros sumergidos en diferentes medios. Como es de esperar, a medida que el acero se encuentra en un ambiente más agresivo, es decir, con una mayor concentración de cloruros y un menor pH (consecuencia de la hidrólisis producida por una mayor concentración de Fe^{2+}), se puede apreciar que la velocidad de corrosión media es mayor.

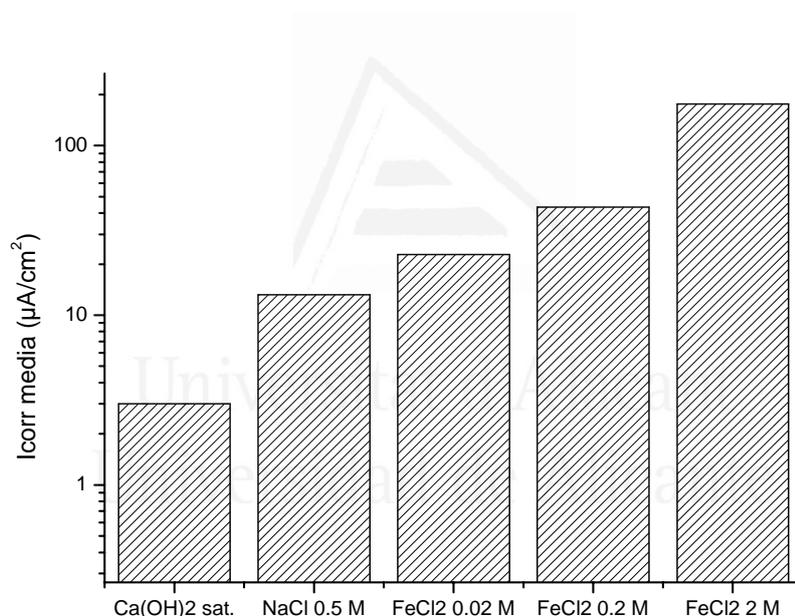


Figura X.2. Valores de I_{corr} media registrados en los aceros expuestos a distintos medios.

10.3.2. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los primeros estudios en los que se caracterizan los productos de oxidación más comunes del hierro fueron realizados por Thibeau et al., Boucherit et al. y Thierry. En ellos, se determinaron las frecuencias características de los espectros Raman del FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-FeOOH}$. En base a estos estudios se han analizados los espectros Raman de las muestras analizadas.

La **figura X.3** muestra el espectro Raman correspondiente al acero de referencia. Se observa un pico muy débil a 349 cm^{-1} propio del acero.

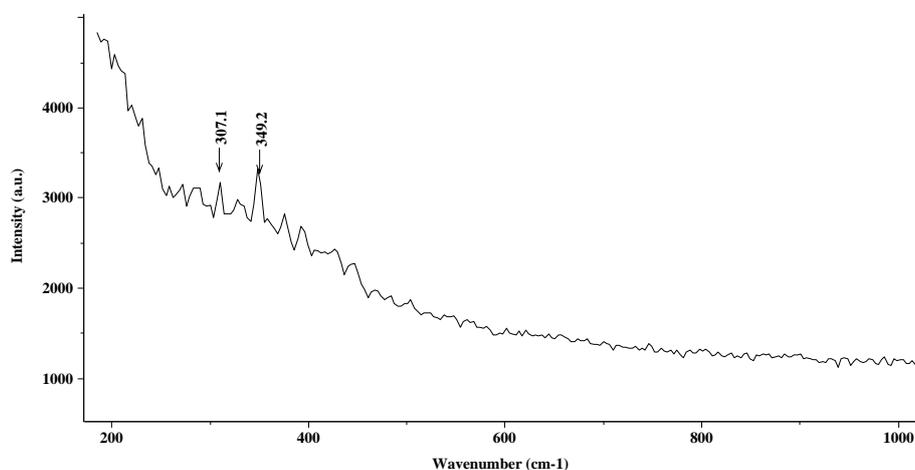


Figura X.3. Espectro Raman de acero de referencia.

La **figura X.4** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 1 día, en una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. (1 día de exposición) en zona pulida. En primer lugar se observa los picos característicos correspondiente a la magemita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que se sitúan a 346 cm^{-1} , a 505 cm^{-1} y 666 cm^{-1} . Este compuesto forma la película pasivante, continua y compacta, característica de estos medios. Para esta capa pasivante temprana se plantea la formación de la ferroxita ($\delta\text{-FeOOH}$) (400 y 680 cm^{-1} según Faria) a partir de la formación inicial del $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Según Rubim el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ presenta una estructura ancha en torno a 550 cm^{-1} y la señal Raman observa a 505 cm^{-1} se asigna tentativamente a la presencia de este compuesto. Asimismo Bucherit propuso que la anchura y la forma del pico en la región de $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ debería ser usada como criterio para diferenciar los componentes de los óxidos de hierro formados excepto para hematite, goetita y lepidocrocita, ya que todos los compuestos de hierro restantes presentan su pico principal alrededor de 650 cm^{-1} . Ahora bien según Faria, en determinadas condiciones experimentales sí se puede llegar a distinguir cada uno de estos compuestos y propone que la goetita se sitúa en 685 cm^{-1} , la lepidocrocita en 650 cm^{-1} formando un hombro y la ferroxita a 680 cm^{-1} .

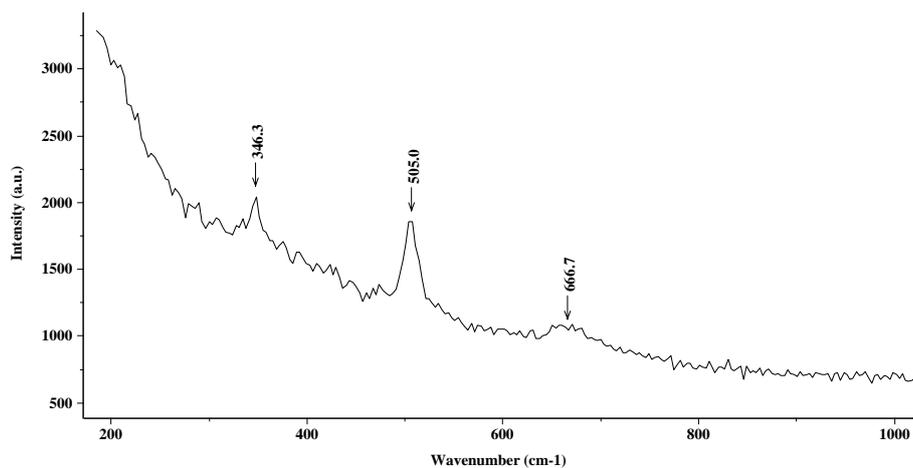


Figura X.4. Espectro Raman de acero introducido durante 1 día en una disolución de Ca(OH)_2 saturada. Zona pulida.

La **figura X.5** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 4 días, en una disolución saturada de Ca(OH)_2 sat. – zona pulida. Tras 4 días de exposición se observa que efectivamente toda la magemita inicial ha evolucionado hacia la formación de ferroxita ($\delta\text{-FeOOH}$) tal y como establece Nauer et al. que sitúan su señal característica en 663 cm^{-1} con un FWHM (full width at halfmaximum) anchura a mitad del valor máximo de altura de pico, de 105 cm^{-1} idénticamente a los resultados mostrados en la figura.

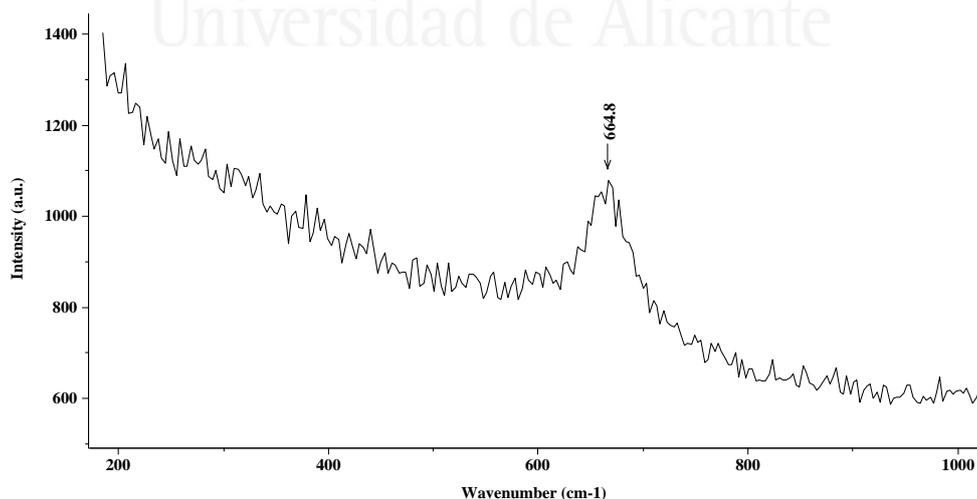


Figura X.5. Espectro Raman de acero introducido durante 4 días en una disolución de Ca(OH)_2 saturada. Zona pulida.

La **figura X.6** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 90 días, en una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. – zona pulida. Tras 90 días de exposición se observa que aparecen tres picos situados a 287 cm^{-1} , 536 cm^{-1} , y 676 cm^{-1} que según Faria [Shebanova O. N. et al. (2003)], Shebanova y Boucheritse corresponde con magnetita Fe_3O_4 .

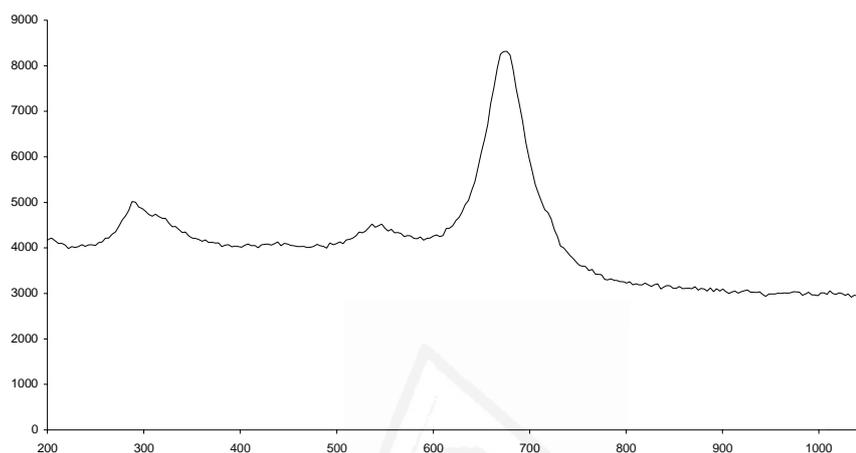


Figura X.6. Espectro Raman de acero introducido durante 90 días en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada. Zona pulida.

La **figura X.7** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 1 día en FeCl_2 (0.02M). Destacar que la película de óxidos presente en la superficie tras la exposición en este medio era de color ocre. Los picos más importantes que se registraron aparecen en la figura a 249 cm^{-1} , 374 cm^{-1} , 521 cm^{-1} y 644 cm^{-1} . Estos picos se corresponden a la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Faria).

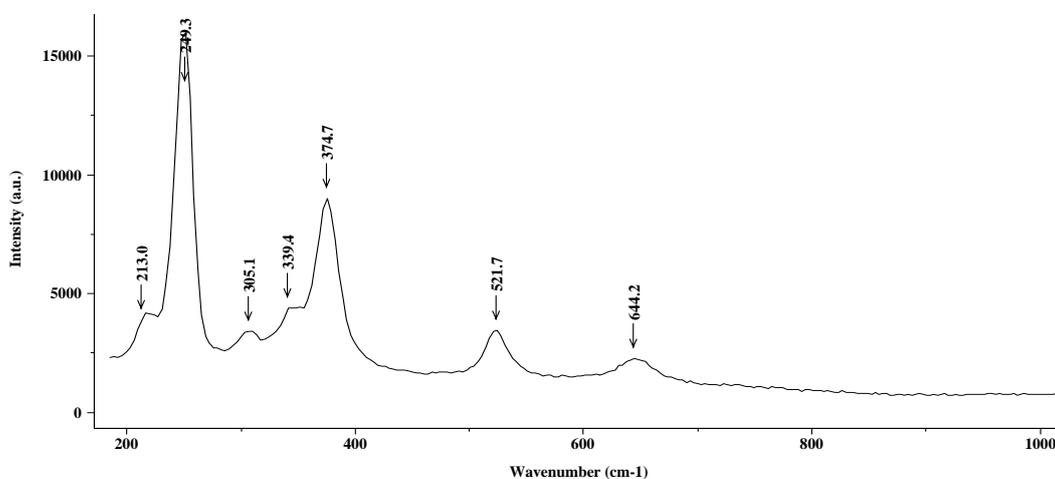


Figura X.7. Espectro Raman de acero introducido durante 1 día en FeCl_2 0.02M. Zona amarillo-ocre.

La **figura X.8** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 4 días en FeCl_2 (0.02M). Como se puede observar no ha habido evolución en el compuesto presente en la interfase del acero disolución al aumentar el tiempo de exposición en este medio, siendo nuevamente goetita el compuesto registrado.

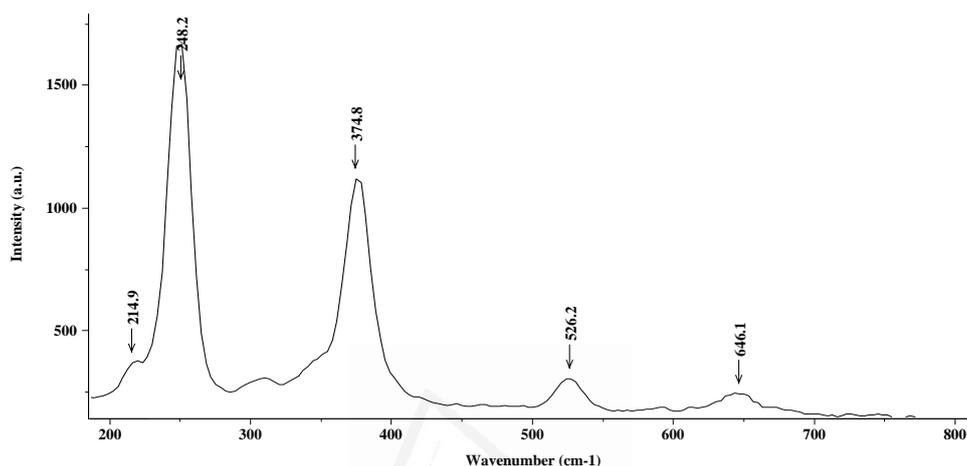


Figura X.8. Espectro Raman de acero introducido durante 4 días en FeCl_2 0.02M. Zona amarillo-ocre.

La **figura X.9** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 90 días en FeCl_2 (0.02M). Se observa, una vez más, los picos característicos de la goetita. Aparecen 2 picos nuevos a 300 cm^{-1} y 480 cm^{-1} que también pueden asignarse a la goetita (Faria).

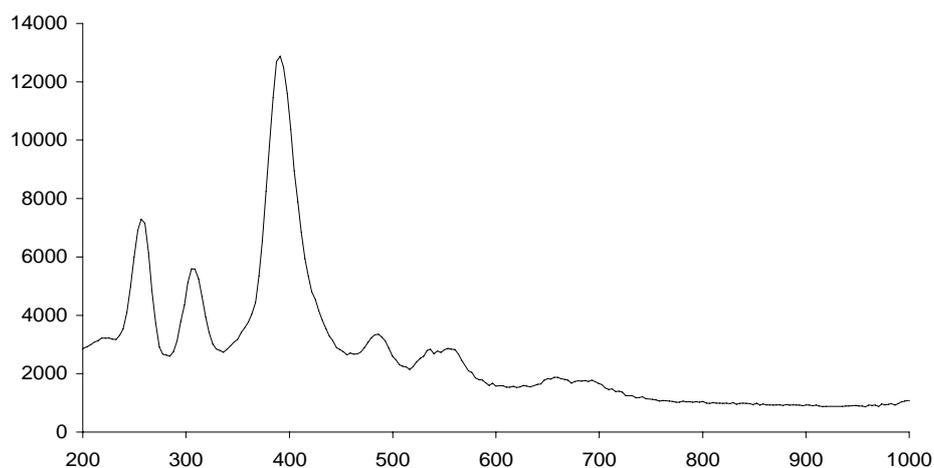


Figura X.9. Espectro Raman de acero introducido durante 90 días en FeCl_2 0.02M. Zona amarillo-ocre.

La **figura X.10** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 1 día en FeCl_2 (0.02M) en una zona de color negro de la capa de óxidos presentes. Aparece una banda ancha a 668 cm^{-1} que puede asignarse a la magnetita, cuyo color es precisamente negro.

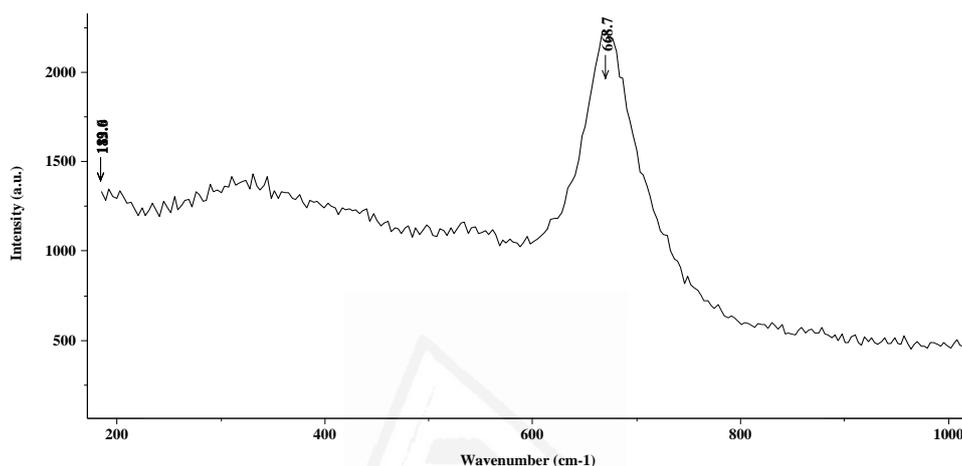


Figura X.10. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (0.02M). (1 día de exposición). Zona oscura

La **figura X.11** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 4 días en FeCl_2 (0.02M), zona oscura. Nuevamente se observa los picos característicos de la magnetita. A su vez se observa, en esta zona oscura, una evolución, por oxidación, hacia la formación de goetita.

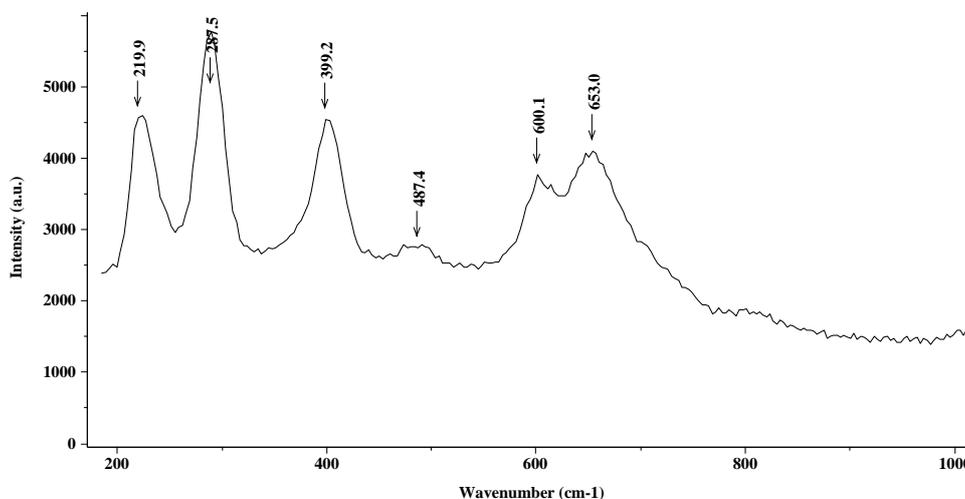


Figura X.11. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (0.02M). (4 días de exposición). Zona oscura

La **figura X.12** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 90 días en FeCl_2 (0.02M), zona oscura. Al igual que en el caso anterior se confirma la presencia en este medio de magnetita y su evolución cualitativa hacia goetita.

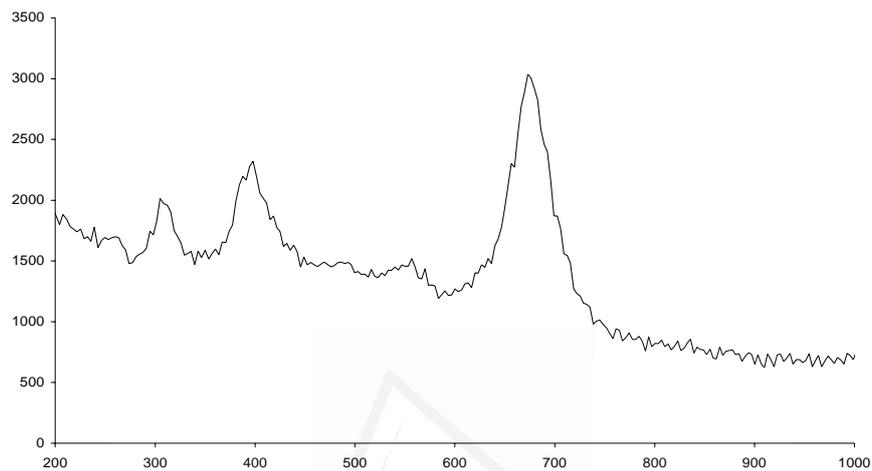


Figura X.12. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (0.02M). (90 días de exposición). Zona oscura

Las **figuras X.13, X.14, X.15** muestra los espectros Raman correspondientes al acero introducido, durante 1 día, 4 días y 90 días, respectivamente, en FeCl_2 (0.2M). En todos los casos se observa los picos característicos correspondientes a la magnetita y la goetita.

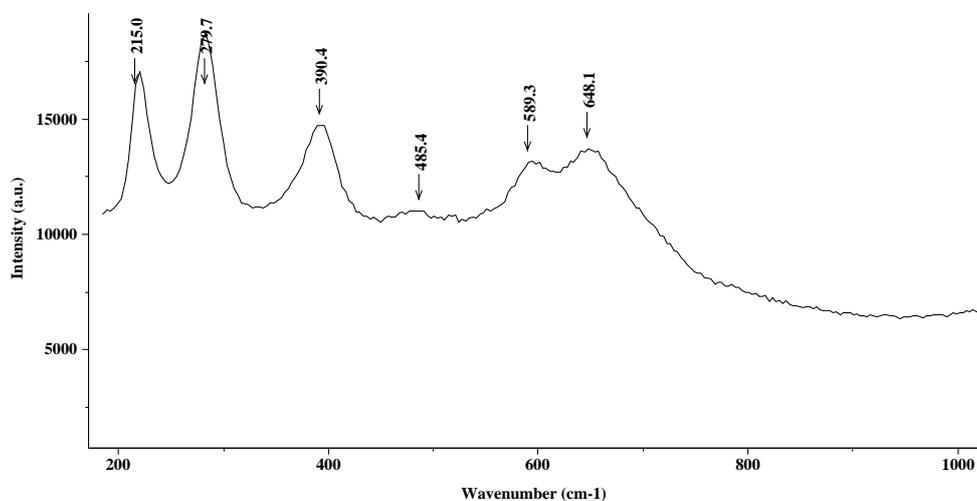


Figura X.13. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (0.2M). (1 día de exposición).

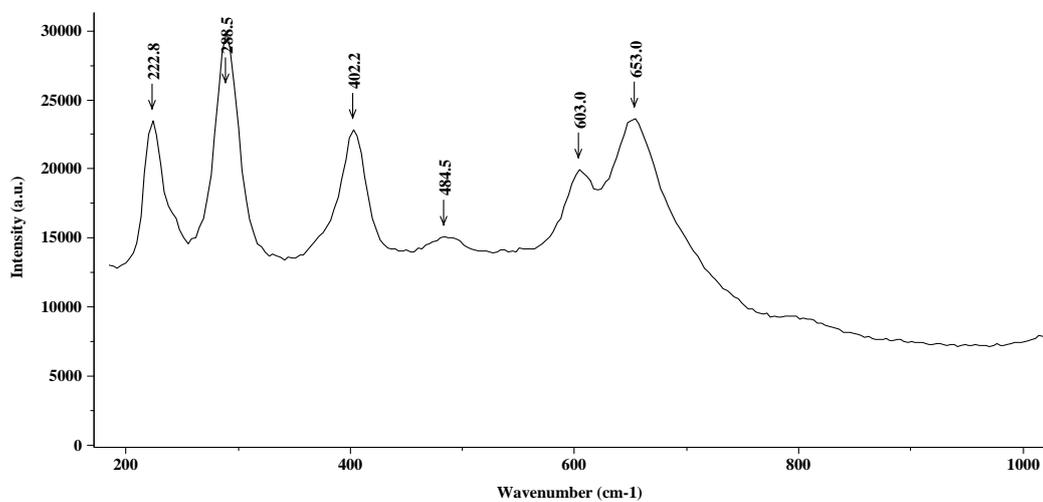


Figura X.14. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (0.2M). (4 días de exposición).



Figura X.15. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (0.2M). (90 días de exposición).

Las **figuras X.16 y X.17** muestran el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 1 día y 4 días, respectivamente, en FeCl_2 (2M). En ambas figuras, correspondientes a este medio más agresivo, únicamente aparecen los picos correspondientes a la goetita, no apareciendo en este caso la magnetita de menor estado de oxidación.

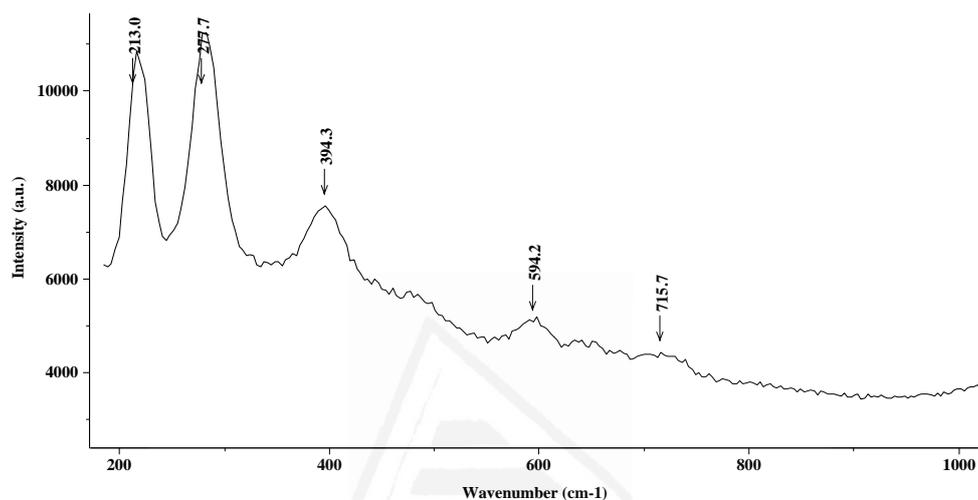


Figura X.16. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (2M). (1 día de exposición).

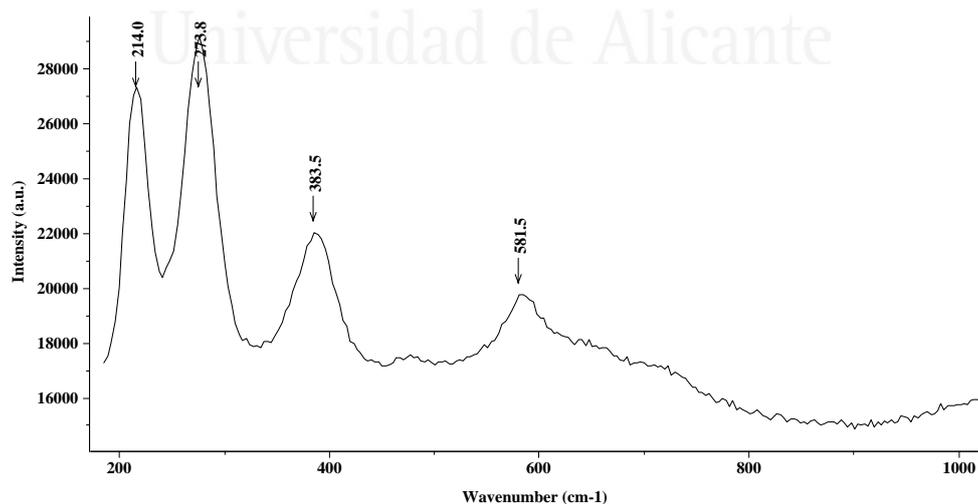


Figura X.17. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (2M). (4 días de exposición).

La **figura X.18** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 90 días en FeCl_2 (2M). Como se puede observar aparece una banda ancha poco definida, que tentativamente, podría asignarse a ferrosita ($\delta\text{-FeOOH}$).

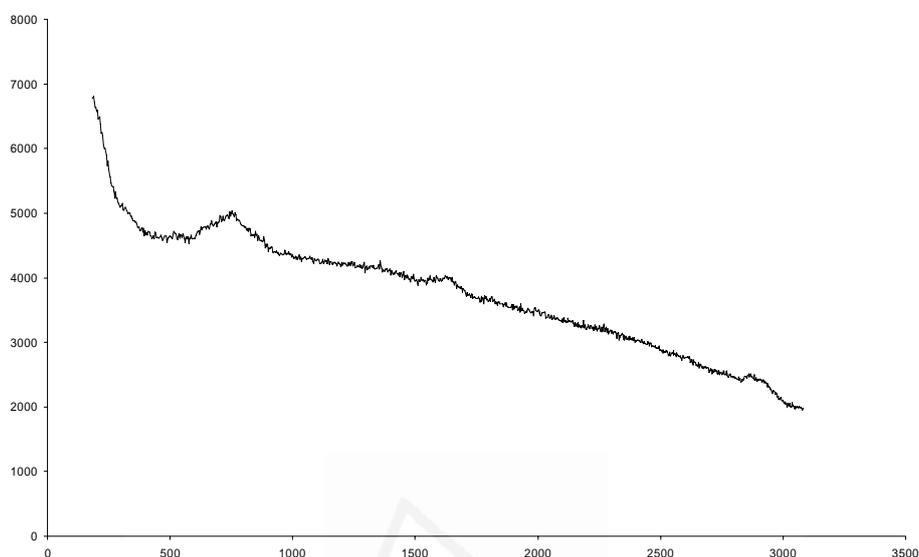


Figura X.18. Espectro Raman de acero introducido en FeCl_2 (2M). (90días de exposición).

La **figura X.19** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 1 día en NaCl (0.5M). Las señales observadas en este espectro se corresponden con las características de la lepidocrita ($\gamma\text{-FeOOH}$) según establece Thierry y Nacer .

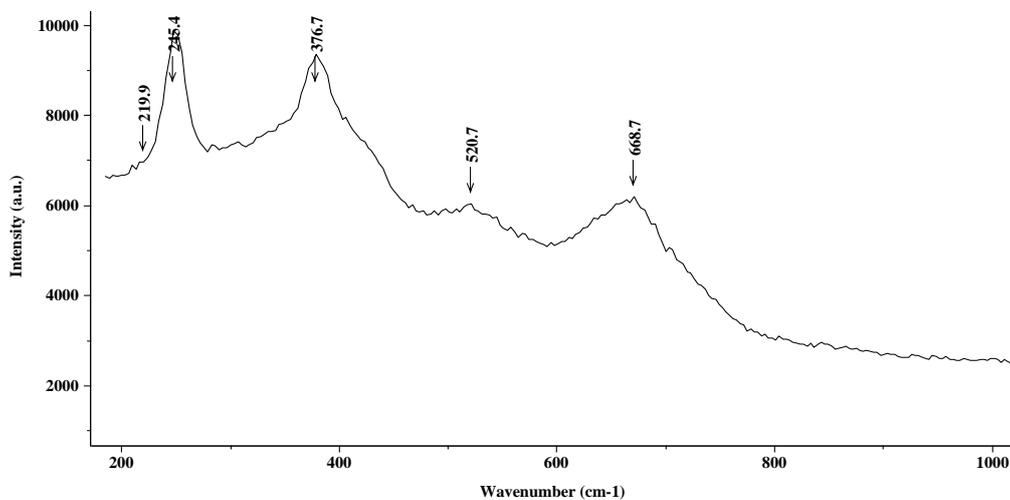


Figura X.19. Espectro Raman de acero introducido en NaCl (0.5M). (1día de exposición).

La **figura X.20** muestra el espectro Raman correspondiente al acero introducido, durante 4 días en NaCl (0.5M). Se observa que el aumento del tiempo de exposición en este medio ha conllevado una evolución desde la lepidocrita hacia la formación de hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con picos característicos situados a 225 cm^{-1} , 299 cm^{-1} , 412 cm^{-1} , 500 cm^{-1} y 613 cm^{-1} , al igual que se observan, aunque ligeramente desplazados, en el espectro de la figura. Estas pequeñas diferencias, y tal como concluye Faria, pueden ser debidas al empleo de un láser de diferente potencia. Las señales observadas en este gráfico se corresponden con las características de la lepidocrita ($\gamma\text{-FeOOH}$) según establece Thierry y Nacer.

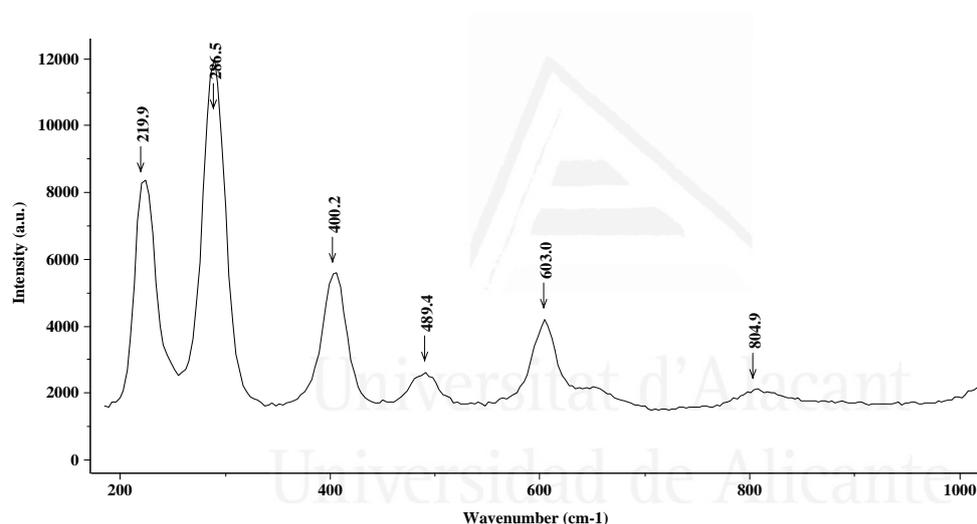


Figura X.20. Espectro Raman de acero introducido en NaCl (0.5M). (4días de exposición).

10.3.3. RESULTADOS DE LA ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Mediante esta técnica se va a proceder a estudiar la superficie de cinco de las muestras tratadas. Como ya se ha comentado anteriormente, la información que se extrae de los espectros posee un carácter superficial, debido a que, aunque los rayos-x sí profundizan en el material a estudio, los fotoelectrones detectados durante la obtención de los espectros son solo aquellos de las capas más superficiales. Así pues, las cinco muestras caracterizadas mediante XPS han sido de acero al carbón con los siguientes tratamientos: FeCl_2 0.02M, FeCl_2 0.2M, FeCl_2 2M, NaCl 0.5M y $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{FeCl}_2$ a un pH de 11.

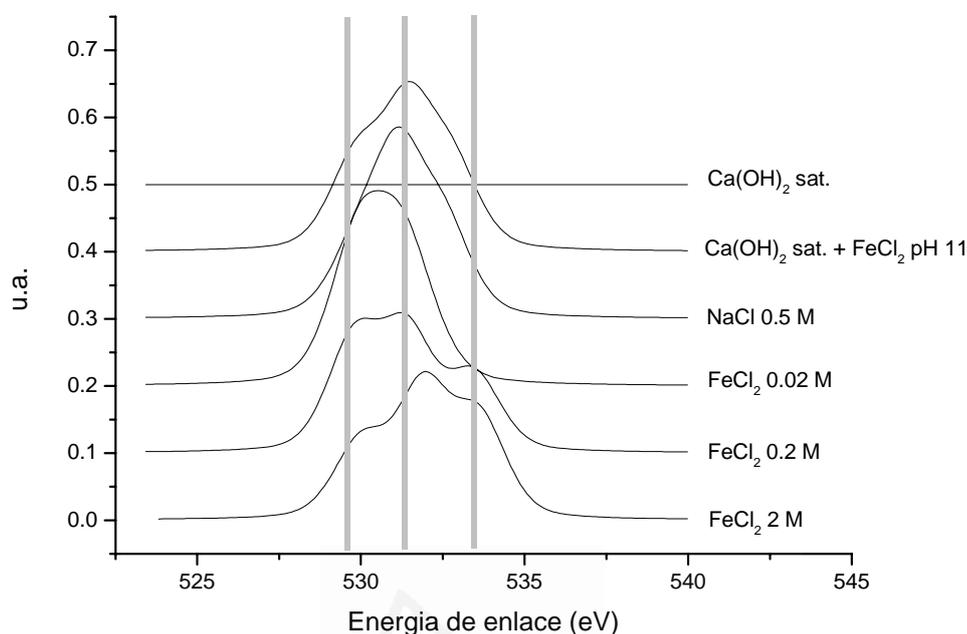


Figura X.21. Espectros de la transición 1s del oxígeno para las cinco muestras tratadas

La **figura X.21** presenta los espectros normalizados de la transición O1s para las cinco muestras. Para las tres primeras, tratadas con FeCl_2 , se puede observar una tendencia al aumentar la concentración de la disolución de esta sal; un incremento en las contribuciones de mayor energías de ligadura, además de un ensanchamiento general del pico, consecuencia de la aparición de un mayor número de especies. La BE de valor más bajo ($529 \pm 0.1 \text{ eV}$) correspondería al oxígeno que se encuentra formando parte de un óxido (de Fe (II) o Fe (III)), como ya ha sido previamente descrito en la bibliografía [Brion, D. (1980); Briggs, D. et al. (1993)]. Los valores más altos son asignables a oxígeno en el grupo hidróxilo (531.2 eV) [Barr, T.L. (1978); Moulder J.E. et al. (1986)], reflejo de la aparición del oxihidróxido de hierro (III) y al oxígeno presente en la molécula de H_2O (533.0 eV) [Keller, P. (2004)] presente en mayor medida en las dos muestras con mayor concentración de FeCl_2 . Esta última contribución puede ser debida a que la goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$, se encuentre parcialmente hidratada [Betancur, J.D. et al. (2004); Wolska, E. (1993)]. En el caso de los aceros tratados con NaCl y Ca(OH)_2 esta última contribución es más suave.

Estos espectros se encuentran cuantificados en la **tabla X.1**, donde se presentan los valores de energía de ligadura para las distintas contribuciones del oxígeno 1s, así como los porcentajes de cada una de ellas. Efectivamente, en las tres primeras muestras, se observa una disminución en el porcentaje de oxígeno asignable al óxido y aumenta considerablemente el de oxígeno identificado con grupos -OH. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante la espectroscopia Raman, donde con concentraciones bajas de FeCl₂ parece formarse una capa pasivante de Fe₃O₄ que evoluciona a α -FeOOH al aumentar la concentración de la disolución del tratamiento y el período de tratamiento. En el caso de la muestra NaCl 0.5M, la mayor parte del oxígeno es asignable a -OH, en concordancia con una posible formación de γ -FeOOH, como se detecta en los espectros Raman.

BindingEnergy (eV)	FeCl ₂ 0.02M	FeCl ₂ 0.2M	FeCl ₂ 2M (%)	NaCl ₂ 0.5M	Ca(OH) ₂ + FeCl ₂ (pH=11)
529.9 ± 0.1	48.5	36.6	24.9	19.9	29.0
531.2 ± 0.5	37.7	38.4	42.8	52.0	45.5
533. ± 0.5	13.8(*)	25.0	32.3	28.1	25.5

Tabla X.1. Valores de energía de ligadura (BE) en eV y porcentajes para la transición 1s del oxígeno.

(*) energía de ligadura de 532 eV)

Todo esto se confirma al observar los espectros de la transición 2p_{3/2} del hierro (**figura X.22**). Al aumentar la concentración de la disolución de FeCl₂, los picos tienden a desplazarse principalmente a valores de energías de ligadura más altos, es decir, Fe con un estado de oxidación mayor (Fe³⁺), mientras que en el óxido mixto tenemos una combinación de Fe³⁺ y Fe²⁺. En la muestra tratada con la disolución de FeCl₂ 0.2 M aún aparecen contribuciones asignables a especies más reducidas (Fe²⁺ en el Fe₃O₄), en tanto que en la tratada con FeCl₂ 2M esas contribuciones van disminuyendo, como cabría de esperar para una muestra recubierta con FeOOH. Es decir, se puede interpretar como una evolución de Fe₃O₄ a una especie con Fe (III) principalmente, como indican los resultados de espectroscopia Raman.

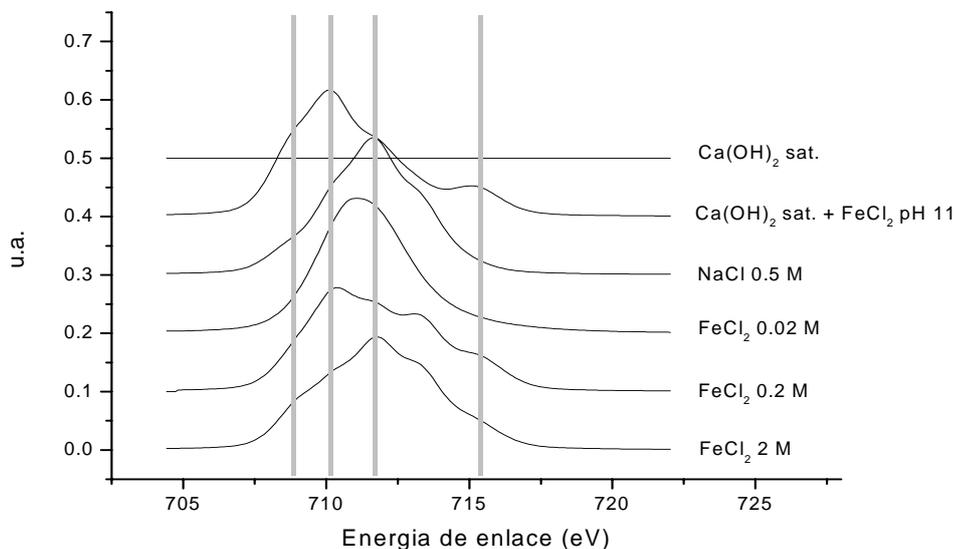


Figura X.22. Espectros de la transición $2p_{3/2}$ del hierro para las cinco muestras tratadas

En el caso del acero al carbón tratado con NaCl 0.5M, los resultados también están en consonancia con la interpretación hecha a partir de la espectroscopia Raman; formación inicial de γ -FeOOH y posterior evolución a α -Fe₂O₃. En la figura X.22, se observa como efectivamente aparecen contribuciones asignables a grupos hidroxilos procedentes del FeOOH y otras que se interpretan como el oxígeno perteneciente a un óxido del hierro. Por otra parte, en el espectro del Fe $2p_{3/2}$ se observa el desplazamiento hacia valores de energía de ligaduras más altos (Fe³⁺). Sin embargo, la muestra tratada con disolución Ca(OH)₂ + FeCl₂ a pH=11, aunque el oxígeno muestra como sí que aparecen de nuevo los hidroxilos (531 eV) en la figura X.22 (reflejo de la presencia de δ -FeOOH durante el proceso de oxidación superficial), el espectro del Fe muestra un pico compuesto que está situado a valores de energías de ligadura más bajos, correspondientes a especies menos oxidadas y que estaría más de acuerdo con un Fe₃O₄.

En la **tabla X.2** se observan los valores de energía de ligadura (eV) para la transición $2p_{3/2}$ del Fe; aparecen cinco contribuciones diferentes [Mc Intyre, N.S. et al. (1977); Grosvenor, A.P. et al. (2004)], así como los porcentajes que cada contribución tiene al total, de forma que se puedan estudiar mejor las tendencias que siguen en función de las condiciones experimentales a las que han sido sometidas las muestras.

BindingEnergy (eV)	FeCl ₂ (%)				
	0.02M	0.2M	2M	NaCl ₂ 0.5M	Ca(OH) ₂ + FeCl ₂ (pH=11)
708.8 ± 0.1	7.1	11.2	12.7	7.6	21.2
710.2 ± 0.1	44.5	29.9	19.3	23.6	38.5
711.8 ± 0.1	25.2	22.9	33.4	41.8	20.2
713.1 ± 0.1	19.4	22.0	23.2	21.8	8.1
715.2 ± 0.1	3.8	13.9	11.4	5.2	12.0

Tabla X.2. Valores de energía de ligadura (BE) en eV y porcentajes para la transición 2p_{3/2} del hierro.

Como puede observarse, las contribuciones asignables a estados de oxidación más altos (713.1 y 715.2 eV) aumentan con la concentración de FeCl₂. La muestra menos oxidada (Ca(OH)₂ + FeCl₂) es la que mayor porcentaje presenta (casi el 60% del total) de las dos primeras aportaciones (708.8 y 710.2 eV) que están relacionadas con estados de oxidación más bajos (Fe²⁺). Teniendo en cuenta los estados finales de cada tratamiento, esto es, formación de α-FeOOH para las muestras tratadas con FeCl₂, evolución hacia α-Fe₂O₃ en el tratamiento con NaCl 0.5M y Fe₃O₄ en el estado final del tratamiento con Ca(OH)₂ según los resultados obtenidos con espectroscopia Raman, se puede afirmar que los resultados obtenidos con XPS apoyan esa interpretación.

10.4. CONCLUSIONES

- 1.- El desarrollo progresivo de la pila de corrosión (periodo de propagación) implica un incremento de la velocidad de corrosión (I_{corr}) registrada.
- 2.- A medida que aumenta la I_{corr} registrada, se observa productos de corrosión en la superficie del acero expuesto a estos medios que evolucionan hacia estados de oxidación mayores.
- 3.- Los resultados obtenidos con las técnicas de espectroscopia Raman y XPS para la caracterización de los productos de corrosión superficiales durante el desarrollo progresivo del periodo de propagación son coherentes entre sí.

Capítulo 11. CONCLUSIONES GENERALES

Quien no quiere pensar es un fanático; quien no puede pensar, es un idiota; quien no osa pensar es un cobarde.

Sir Francis Bacon



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

11. CONCLUSIONES GENERALES

Una vez evaluada la influencia de los distintos inhibidores estudiados en la incorporación a las disoluciones que simulan ambientes electrolíticos en los microporos del hormigón, con presencia de cloruros, y que contienen armaduras de acero expuestas a una corrosión por picadura, tanto en el período de inicio como de plena propagación del proceso, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

El desarrollo progresivo de la pila de corrosión en armaduras de acero expuestas a ambientes con presencia de cloruros, implica un incremento de la velocidad de corrosión. Con el aumento del nivel de corrosión, los productos que aparecen en la superficie del acero expuesto a las disoluciones estudiadas, evolucionan hacia estados de oxidación mayores. (Las técnicas de espectroscopia Raman y XPS para la caracterización de los productos de corrosión superficiales ofrecen datos coherentes durante el desarrollo progresivo del período de propagación).

Existe la posibilidad de mejorar las condiciones en los ambientes electrolíticos estudiados, mediante la inhibición del proceso de corrosión del acero, habiendo obtenido distintos comportamientos de cada una de los compuestos investigados y su posible efecto inhibidor:

- NITRITO DE SODIO

La adición de NaNO_2 sólo ha tiene capacidad inhibidora en la corrosión del acero cuando la concentración de cloruros y protones es baja, o sea al principio del período de propagación.

Este efecto es más favorable cuando la concentración de NaNO_2 es baja. Más concentración de NaNO_2 puede incluso aumentar el nivel de corrosión del acero: La sobredosificación de nitritos en el hormigón puede ser desfavorable

Si el proceso de corrosión está muy desarrollado, ninguna concentración de NaNO_2 tiene acción inhibidora.

- NITRATO DE SODIO

En ambientes básicos, la adición de pequeñas concentraciones de nitrato de sodio reduce el nivel de corrosión. Mayores concentraciones, no producen mejoras en el efecto inhibidor.

El de nitrato de sodio ha demostrado un efecto inhibidor en estado inicial de la formación de picaduras, y una concentración baja de inhibidor es suficiente para reducir la corrosión. Mayores adiciones no producen más inhibición.

Si la corrosión por picadura se ha desarrollado, la adición de nitrato de sodio no tiene efectos significativos sobre el proceso de corrosión y es incapaz de reducir niveles de corrosión.

- HEXAMETILTETRAAMINA

La adición de hexametiltetraamina no produce un efecto inhibidor en la corrosión del acero en el período de propagación.

Para disoluciones básicas, la adición de hexametiltetraamina aumenta el nivel de corrosión, independientemente de las concentraciones de $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ utilizadas.

Si el proceso de corrosión está muy desarrollado, con altas concentraciones de cloruro y de protones, cualquier adición de hexametiltetraamina puede reducir los niveles de corrosión, con mejor comportamiento al aumentar la concentración.

- **REDUCTOR DE CR (VI)**

La adición de reductor de Cr (VI) ha mostrado un ligero efecto inhibitor en la corrosión del acero en el inicio del período de propagación, cuando la concentración de cloruros y protones no es muy alta.

Si el proceso de corrosión está muy desarrollado, con altas concentraciones de cloruro y de protones, cualquier adición de reductor de Cr (VI) puede reducir los niveles de corrosión, con mejor comportamiento al aumentar la concentración.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 12. REFERENCIAS

Si comienza uno con certezas, terminará con dudas; mas si se acepta empezar con dudas, llegará a terminar con certezas.

Sir Francis Bacon



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

12. REFERENCIAS

ACI Committee 212, "Chemical admixtures for concrete", *ACI Mater J* **86** (3) (1989), pp. 297–327.

Al-Amoudi, O.S.B.; M. Maslehuddin, A.N. Lashari and A.A. Almusallam, "Effectiveness of corrosion inhibitors", *Cem Concr Com* **25** (2003), pp. 439–449

Al-Kadhimi, T.K.H.; P. Banfill, S.G. Millard, J.H. Bungey. "An accelerated carbonation procedure for studies on concrete". *Advances in Cement Research* **8** (1996) 47-59.

Alvarez, M. G.; J. R. Galvele. "The mechanism of pitting of high-purity iron in NaCl solutions". *Corrosion Science*, vol. 24 (1994) 27.

Alonso C. and C. Andrade, "Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars", *ACI Mater J* **87** (2) (1990), pp. 130–137.

Alonso, C.; M. C. Andrade, "Life time of rebars in carbonated concrete", en *Progress in Understanding and Prevention of Corrosion*, J.M. Costa, A.D. Mercer (Eds.), Institute of Materials, Londres, 624, 1994.

Alonso, C.; M.C. Andrade, C. "Argiz and B. Malric, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete", *Cem Concr Res* **26** (3) (1996), pp. 405–415.

Alonso, C.; C. Andrade, M. Castellote and P. Castro, "Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar", *Cem Concr Res* **30** (2000), pp. 1047–1055.

Alonso, C.; M. Castellote, C. Andrade, "Dependence of chloride threshold with the electrical potential of reinforcements", *Proc. 2nd International RILEM Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*, C. Andrade, J. Kropp (Eds.) PRO 19, RILEM Publications, 415-425, 2000.

Andrade, M.C.; J.A. Gonzalez. "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements". *Werkst. Korros.*, vol. 29 (1978) 515.

Andrade, M.C. ; C.L. Page. "Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chloride salts. A study of cation specific effects". *British Corrosion Journal*, vol. 21, no. 1 (1986) 49-53.

Andrade, M. C., C. Alonso, M. Acha and B. Malric, "Preliminary testing of $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as a curative inhibitor for steel reinforcement in concrete", *Cem Concr Res* **22** (1992), pp. 869–881

Andrade, M.C.; C. Alonso. "Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site". *Construction and Building Materials*, vol. 10, no. 5 (1996) 315-328.

Andrade, M.C. and C. Alonso, "On-site measurements of corrosion rate of Reinforcements", *Construction and Building Materials* **10** (1996), pp. 315-328.

Andrade, M.C.; J.L. Sagrera, M.A. Sanjuán, "Several years study on chloride ion penetration into concrete exposed to Atlantic ocean water", Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, C. Andrade, J. Kropp (Eds.), París, 11-12 Septiembre 2000, 121-134

Andrade, M.C.; M. Keddam, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C.M. Rangel and H. Takenouti, "Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry", *Electrochim Acta* **46** (2001), pp. 3905–3912.

Anstice, D.J.; C.L. Page, M.M. Page. "The pore solution phase of carbonated cement pastes". *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 2 (2005) 377-383

Bakker, R.F.M.; G. Wegen, J. Van der Bijen, "Reinforced concrete, an assessment of the allowable chloride content", Proc. of Canmet/ACI Int. Conf. on Durability of Concrete, Niza, 1994.

Bamforth, P.B.; J. Chapman-Andrews, "Long term performance of RC elements under UK coastal conditions", Proc. Int. Conf. on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete, R.N. Swamy (Ed.), Sheffield Academic Press, 24-29 Julio 1994, 139-156.

Bamforth, P.B. "Specifications and tests to determine the permeability of concrete", CEMCO-95, XXIII Curso de Estudios Mayores de la Construcción, Instituto E. Torroja, CSIC, Madrid, 24-26 Abril 1995.

Barnartt, S.; "Tafel slopes for iron corrosion in acidic solutions". *Corrosion*, vol. 27, no. 11 (1971) 467-470.

Barr, T.L.; *Journal of Physical Chemistry*, **82**(16) (1978), p. 1801.

Batis, B.; N. Kouloumbi, A. Katsiamboulas. "Durability of reinforced lightweight mortars with corrosion inhibitors". *Cement Concrete and Aggregates*, vol. 18, no. 2 (1996) 118-125.

Batis G, Rakanta E, Daflou E. "Corrosion protection of steel reinforcement with DMEA in the presence of chloride ions". In: Proceedings of Eurocorr 2004-long term prediction & modelling of corrosion. Nice, France; 2004.

Betancur, J.D.; C.A. Barrero, J.M. Greneche and G.F. Goya. *Journal of Alloys and Compounds*, **369**. (2004), p. 247

Berke N S, Hicks MC, Tourney PG. "Evaluation of concrete corrosion inhibitors". In: Proceedings of the 12th international corrosion congress (ICC). Houston, Texas, USA; 1993. p. 74–8.

Bertolini, L.; R.B. Polder. Factors influencing resistivity of concrete and consequences for corrosion of embedded steel. *Materials and Corrosion* 38 (1987) 145-157.

Brion, D.; *Applications of Surface Science*, 5 (1980), p. 133-152

Briggs D.; M.P. Seah, John WILEY & SONS. Vol. 1, second edition 1993

Buffenbarger J.K., Miltenberger MA, Miller BD, Casal HL."Long-term performance of an organic corrosion inhibitor: a decade of mechanism study and its impact on concrete service life". In: International congress on advanced materials their processes and applications. Munich, Germany; 2000.

Broomfield, J. "Corrosion inhibitors for steel in concrete", *Concr Int* (June) (1999), pp. 44–47.

CEB,"Durable Concrete Structures", Bulletin d'information N.183, Lousanne, 1992.

COST 521, "Determination of chloride threshold in concrete", C. Andrade, in Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures. Final report, ed. R. Cigna, C. Andrade, U. Nürnberger, R. Polder, R. Weydert, E. Seitz, European Communities EUR 20599, Luxemburgo (2003) p. 100-108.

De Rincón, O.T., O. Pérez, E. Paredes, Y. Caldera, C. Urdaneta and I. Sandoval, "Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor", *Cem Concr Com* 24 (2002), pp. 79–87.

Dhouibi, L.; Triki E, Raharinaivo A. "Laboratory experiments for assessing the effectiveness of inhibitors against steel corrosion in concrete. In: Proceedings of the sixth international symposium on advances in electrochemical science and technology". Chennai, India; 1998

Dhouibi L.; E. Triki and A. Raharinaivo, "The application of electrochemical impedance spectroscopy to determine the long-term effectiveness of corrosion inhibitors for steel in concrete", *Cem Concr Com* 24 (2002), pp. 35–43.

Dhouibi L.; E. Triki, M. Salta, P. Rodrigues and A. Raharinaivo, "Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite", *Mater Struct* 36 (2003), pp. 530–540.

Elsener B. "Corrosion inhibitors for steel in concrete. In: International congress of advanced materials, their processes and applications". Munich, Germany; 2000.

Elsener, B.; M. Büchler, F. Stalder and H. Böhni, "Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part 1 – Prevention of corrosion", *Corrosion* 55 (12) (1999), pp. 1155–1163

Evans, U.R.; "An introduction to metallic corrosion", Ed. Edward Arnold & Co. London (1948)

Fiore, S; R.B. Polder, R. Cigna, "Evaluation of the concrete corrosivity by means of resistivity measurements", Proc. Fourth Int. Symp. on Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, C.L. Page, P.B. Bamforth, J.W. Figg (Eds.), Society of Chemical Industry, Cambridge, UK, 1-4 Julio 1996, 273-282.

Frederiksen, J.M. (Ed.), HETEK, "Chloride Penetration into Concrete". State of the Art. Transport Processes, Corrosion Initiation, Test Methods, The Road Directorate, Report No. 53, Copenhagen, 1996

Gaidis, J.M.; A.M. Rosenberg. "The inhibition of chloride-induced corrosion in reinforced-concrete by calcium nitrite". *Abstracts of Paper of the American Chemical Society*, vol. 187 (1984) 131.

Gaidis, J.M. "Chemistry of corrosion inhibitors", *Cem Concr Com* 26 (2004), pp. 181–189.

Garcés, P. ; M.C. Andrade, A. Saez, M.C. Alonso. "Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period". *Corrosion Science*, vol. 47 (2005) 289-306.

Garcés, P.; P. Saura, A. Méndez, E. Zornoza, C. Andrade, "Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores in the propagation period". *Corrosion Science*, vol. 50 (2008) 498-509.

Gjorv, O.E.; O. Vennesland, A.H.S. El Busaidy. *Proc. Corrosion*, vol. 76. Paper nº 17. NACE, Houston, 1976

Gjorv, O.E. and O. Vennesland," Diffusion of chloride-ions from seawater into Concrete", *Cement and Concrete Research* 9 (1979), pp. 229-238.

Glass, G.K.; C.L. Page, N.R. Short. "Factors affecting the corrosion of steel in carbonated mortars". *Corrosion Science* 32 (1991) 1283.

Glass, G.K.; N.R. Buenfeld. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* 39 (1997) 1001-1013.

Glass, G.K.; N.R. Buenfeld. The inhibitive effects of electrochemical treatment applied to steel in concrete. *Corrosion Science* 42 (2000) 923-927.

Goñi, S. and C. Andrade. "Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides". *Cement and concrete research*, vol. 20 (1990) 525-539.

Gorda, V. K.; *British Corrosion Journal*, vol. 5 (1970) 198.

Grosvenor, A.P.; B.A. Kobe, M.C. Biesinger and N.S. McIntyre. *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), p.1564.

Gu, P. ; S. Elliott, R. Hristova, J.J. Beaudoin, R. Brousseau and B. Baldock, "A study of corrosion inhibitor performance in chloride contaminated concrete by electrochemical impedance spectroscopy", *ACI Mater J* 94 (5) (1997), pp. 385–395.

Hausmann, D.A.; Steel corrosion in concrete, how does it occur?. *Materials Protection* 11 (1967) 19-23.

Ho, D.W.S.; R.K. Lewis. "Carbonation of concrete and its prediction". *Cement and Concrete Research* 17 (1987) 489-501.

Hoar, T.P.; "Production and breakdown of passivity of metals" *Corrosion Science*, vol. 7 (1967) 341.

Hope B.B. and A.K.C. Ip, "Corrosion inhibitors for use in concrete", *ACI Mater J* 86 (6) (1989), pp. 602–608.

Holloway L.; K. Nairn and M. Forsyth, "Concentration monitoring and performance of a migratory corrosion inhibitor in steel-reinforced concrete", *Cem Concr Res* 34 (2004), pp. 1435–1440.

Izquierdo, D.; C. Andrade, O. de Rincón, "Statistical analysis of the diffusion coefficients measured in the piles of Maracaibo's bridge", Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, C. Andrade, J. Kropp (Eds.), París, 11-12 Septiembre 2000, 135-148.

- Jamil, H.E.; M.F. Montemor, R. Boulif, A. Shriiri and M.G.S. Ferreire, "An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete", *Electrochim Acta* 48 (2003), pp. 3509–3518
- Jamil, H.E.; A. Shriiri, R. Boulif, C. Bastos, M.F. Montemor and M.G.S. Herreira, "Electrochemical behaviour of amino-alcohol based inhibitor used to control corrosion of reinforcing steel", *Electrochim Acta* 49 (2004), pp. 2753–2760.
- Jamil, H.E.; A. Shriiri, R. Boulif, M.F. Montemor and M.G.S. Ferreire, "Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor", *Cem Concr Com* 27 (6) (2005), pp. 671–678.
- Janik-Czachor, M.; A. Szummer, Szlarska-Smialowska. "Electronmicroprobe investigation of processes leading to nucleation of pits on iron" *Corrosion Science*, vol. 15 (1975) 775
- Jeknavorian, A.A. and E.F. Barry, "Determination of durability-enhancing admixtures in concrete by thermal desorption and pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry", *Cem Concr Res* 29 (1999), pp. 899–907.
- Jin, S.X.; K.K. Sagoe-Crenstil and F.P. Glasser, "Characteristics of corrosion inhibition admixtures in OPC paste with chloride additions. Part I: chemistry and electrochemistry", *Mag Concr Res* 43 (156) (1991), pp. 205–213.
- Justnes, H. ; "Calcium nitrate as corrosion inhibitor for reinforced concrete". In : Proceedings of the Ninth Middle East Corrosion Conference and Exhibition. NACE, 12-14 February 2001, Bahrain.
- H. Kaesche, Mechanism of pitting corrosion, *Corrosion traitements protection finition* 17 (1968), pp. 398.
- Kaesche, H;. *Archiv. Eisenhüttenwesen*, vol. 36 (1965) 911.
- Keddami, M.; O.R. Matoos, H. Takenouti. "Reaction model for iron dissolution studies by electrode impedance. 1. Experimental results and reaction model". *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128 (1981) 257-274.
- Keller, P. and H-H. Strehblow. *Corrosion Science*, 46(8) (2004), p. 1939
- Kern, P. and D. Landolt, "Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance", *Electrochim Acta* 47 (2001), pp. 589–598.
- Lafave, J.M.; D.W. Pfeifer, D.L. Sund, D. Lovett and S.A. Civjan, "Using mineral and chemical durability-enhancing admixtures in structural concrete", *Concr Int* (August) (2002), pp. 71–78.

Lambert, P. ; C.L. Page, P.R.W. Vassie. « Investigation of reinforcement corrosion: 2. Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete”. *Materials and Structures* 24 (1991) 351-358

Legat A; Leban M, Selih J. “Evaluation of the effectiveness of corrosion inhibitors for concrete”. In: International congress on advanced materials, their processes and applications. Munich, Germany; 2000.

Lindavall, A.; A. Andersen, L.O. Nilsson, “Chloride ingress data from Danish and Swedish road bridges exposed to splash from de-icing salt”, *Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*, C. Andrade, J. Kropp (Eds.), Paris, 11-12 Septiembre 2000, 85-103.

Lundquist, J.T.; A.M. Rosenberg, J.M. Gaidis. “Calcium nitrite as an inhibitor of rebar corrosion in chloride containing concrete”. *Materials Performance*, vol. 18, no. 3 (1979) 36-40

Ma, H.Y.; X.L. Cheng, S.H. Cheng, G.Q. Li, X. Chen, S.B. Lei, H.Q. Yang. “Theoretical interpretation on impedance spectra for anodic dissolution in acidic solutions containing hydrogen sulphide”. *Corrosion*, vol. 54, no. 8 (1998) 634-640.

Mackechnie JR, Alexander MG, Rylands T. “Laboratory trials with organic corrosion inhibitors”. In: *Proceedings of the 14th international corrosion congress ICC*. Cape Town, South Africa; 1999.

Mammoliti, L.; C.M. Hansson and B.B. Hope, “Corrosion inhibitors in concrete. Part II: effect on chloride threshold values for corrosion of steel in synthetic pore solutions”, *Cem Concr Res* 29 (1999), pp. 1583–1589

McCarthy, M.J.; A. Giannakou and M.R. Jones, “Comparative performance of chloride attenuating and corrosion inhibiting systems for reinforced concrete”, *Mater Struct* 37 (2004), pp. 671–679.

McIntyre, N.S. and D.G. Zetaruk. *Anal.Chem*, 49 (1977), p. 1521

Maeder, U. “A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete”, *Proceedings of the CANMET/ACI international conference on concrete in marine environment*, St. Andrews by the Sea, Canada (1996).

Morlidge J.R, Bigland DJ, Sergi G, Badger S. “A localised electrochemical investigation into the adsorption of amino-alcohol corrosion inhibitors to the surface of mild steel under simulated concrete pore solution conditions. In: International congress on advanced materials, their processes and applications”. Munich, Germany; 2000.

Morris W. and M. Vázquez, "A migrating corrosion inhibitor evaluated in concrete containing various contents of admixed chlorides", *Cem Concr Res* 32 (2002), pp. 259–267.

Moulder, J.E.; J.S. Hammond, K.L. Smith, *Applied Surface Science*, 25 (1986), p. 446

Mulheron M, Nwaubani SO. "Corrosion inhibitors for high performance reinforced concrete structures. In: Cabrera JG, Rivera-Villarreal R, editors. RILEM Proceedings PRO 5-the role of admixtures in high performance concrete". Monterrey, Mexico; 1999, p. 183–97

Muralidharan, S.; V. Saraswathy, S.P. Merlin Nima and N. Palaniswamy, "Evaluation of a composite inhibiting admixtures and its performance in Portland pozzolana cement", *Mater Chem Phys* 86 (2004), pp. 298–306

Nilsson, L.O.; A. Andersen, L. Tang, P. Utgenannt, "Chloride ingress data from field exposure in a Swedish environment", Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, C. Andrade, J. Kropp (Eds.), París, 11-12 Septiembre 2000, 69-83.

Ngala V.T.; C.L. Page and M.M. Page, "Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: Calcium nitrite", *Corr Sci* 44 (2002), pp. 2073–2087.

Ngala, V.T.; C.L. Page and M.M. Page, "Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: Sodium monofluorophosphate", *Corr Sci* 45 (2003), pp. 1523–1537.

Nmai, C.K. "Multi-functional organic corrosion inhibitor", *Cem Concr Com* 26 (2004), pp. 199–207.

Page, C.L.; K.W.J. Treadaway. "Aspects of the electrochemistry of steel in concrete". *Nature*, vol. 297, no. 5862 (1982) 109-115.

Page, C.L.; N.R. Short, W.H.R. Holden. "The influence of different cements on chloride-induced corrosion of reinforcing steel". *Cement and Concrete Research* 16 (1986) 79-86.

Page, C.L. ; P. Lambert, P.R.W. Vassie. Investigation of reinforcement corrosion: 1. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete. *Materials and Structures* 24 (1991) 243-252

Page, C.L.; "Nature and properties of concrete in relation to reinforcement corrosion", in *Corrosion of Steel in Concrete*, Aachen, 17-19 Febrero 1992.

Page, C.L.; V.T. Ngala and M.M. Page, "Corrosion inhibitors in concrete repair systems", *Mag Concr Res* 52 (1) (2000), pp. 25–37

Page, C.L., "Aspects of the performance of corrosion inhibitors applied to reinforced concrete", *Proceedings of the ninth european symposium on corrosion inhibitors*, University of Ferrara, Italy (2000).

Page, C.L.; "Advances in understanding and techniques for controlling reinforcement corrosion", 15th International Corrosion Congress, Granada, 22-27 Septiembre 2002.

Parrott, L.J.; "Carbonation, moisture and empty pores". *Advances in Cement Research* 4 (1991/92) 111-118.

Pedefferri, P.; "Cathodic protection and cathodic prevention". *Construction and Building Materials* 10 (1996) 391-402.

Polder, R.B.; P.B. Bamforth, M. Basheer, J. Chapman-Andrews, R. Cigna, M.I. Jafar, A. Mazzoni, E. Nolan, H. Wojtas, "Reinforcement corrosion and concrete resistivity state of the arte, laboratory and field results", *Proc. Int. Conf. on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, R.N. Swamy (Ed.), Sheffield Academic Press, 24-29 Julio 1994, 571-580.

Polder, R.B.; J.A. Larbi, "Investigation of concrete exposed to North Seawater submersion for 16 years", *Heron (Delft)*, 1995, 40 (1), 31-56

Polder, R.B.; "Cathodic protection of reinforced-concrete structures in the Netherlands – experience and developments", in *Corrosion of Reinforcement in Concrete – Monitoring, Prevention and Rehabilitation*, Papers from Eurocorr' 97, J. Mietz, B. Elsener, R.B. Polder (Eds.), The European Federation of Corrosion Publication number 25, The Institute of Materials, Londres, 172-184, 1998.

Pourbaix, M.; "Some applications of potential-pH diagrams to study of localized Corrosion", *Journal of Electrochemical Society* 123 (1976), C25-C36.

Proverbio, E. ;P. Longo. Failure mechanisms of high strength steels in bicarbonate solutions under anodic polarization. *Corrosion Science* 45 (2003) 2017-2030.

Pourbaix, M.; J. Electrochem. Soc. 123 (2) (1976) C25.

Qian, S. and D. Cusson, "Electrochemical evaluation of the performance of corrosion-inhibiting systems in concrete bridges", *Cem Concr Com* 26 (2004), pp.

Raharinaivo, A.; J.M. Genin. *Bull. Liaison Lab.*, vol. 144 (1986) Ref. 3055.

Raharinaivo A. "Action des monofluorophosphates sur la corrosion des armatures dans le béton. Synthèse d'études faites au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées avec le Laboratoire Régional de l'Est-Parisien et le LERM", Ref: DT/OAM/AR 81-96, 6 mai 1996.

Randles, J.E.B. "Kinetics of rapid electrode reactions". *Discussion of the Faraday Society*, vol. no. 1 (1947) 11.

Rossi, A.; G. Puddu, B. Elsener, "The surface of iron and Fe10Cr alloys in alkaline media", Proc. Eurocorr 2001, Riva del Garda, 30 Septiembre – 4 Octubre 2001 (CD-ROM), Associazione Italiana di Metallurgia, Milán.

Royuela, J.J.; Asamblea General del CENIM. T-141. Madrid 8-11 Octubre (1985)

Saraswathy, V.; S. Muralidharan, R.M. Kalyanasundaram, K. Thangavel and S. Srinivasan, "Evaluation of a composite corrosion-inhibiting admixture and its performance in concrete under macrocell corrosion conditions", *Cem Concr Res* 31 (2001), pp. 789-794.

Schroeder, R.M.; I.L. Muller. "Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of an eutectoid steel employed in prestressed concrete". *Corrosion Science* 45 (2003) 1969-1983.

Schuten, G. ; J. Leggedoor, R.B. Polder, "Cathodic protection of concrete ground floor elements with mixed in chloride", in *Corrosion of Reinforcement in Concrete, Corrosion Mechanisms and Corrosion Protection, Papers from Eurocorr' 99*, J. Mietz, R.B. Polder, B. Elsener (Eds.), The European Federation of Corrosion Publication number 31, The Institute of Materials, Londres, 85-92, 2000.

Sergi, G.; "Corrosion of Steel in Concrete: Cement Matrix Variables", Tesis Doctoral, Universidad de Aston, Birmingham, 1986.

Sideris, K.K.; A.E. Savva. "Durability of mixtures containing calcium nitrite based corrosion inhibitor". *Cement & Concrete Composites*, vol. 27, no. 2 (2005) 277-287.

Soeda, K. and T. Ichimura. "Present state of corrosion inhibitors in Japan", *Cem Concr Com* 25 (2003), pp. 117-122.

Söylev, T.A.; M.G. Richardson. Corrosion inhibitors for steel in concrete: state-of-the-art report. *Construction and Building Materials* 22 (2008) 609-622

Stern, M., Geary, A. L.: "A theoretical analysis of the shape of polarization curves". *Journal of Electrochemical Society* 104 (1957) 56-64.

Stern, M.; R.M. Roth. "Anodic behaviour of iron in acid solution". *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 104, no. 6 (1957) 390-392.

Stern, M. and A.L. Geary, Electrochemical polarization. 1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *Journal of the Electrochemical Society* 104 (1957), pp. 56-63.

Tang, L.; A. Andersen, "Chloride ingress data from five years field exposure in a Swedish marine environment", Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, C. Andrade, J. Kropp (Eds.), París, 11-12 Septiembre 2000, 105-119.

Thomas, M.D.A. "Chloride thresholds in marine concrete". *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 513-519.

Trépanier, S.M.; B.B. Hope and C.M. Hansson, "Corrosion inhibitors in concrete. Part III. Effect on time to chloride-induced corrosion initiation and subsequent corrosion rates of steel in mortar", *Cem Concr Res* 31 (2001), pp. 713–718.

Tödt, F.; "Corrosión y protección". Ed. Aguilar. Madrid (1991).

Tutti, K., "Corrosion of Steel in Concrete", Swedish foundation for concrete research, Estocolmo, 1982.

Vassie, P.R.; "Reinforcement corrosion and the durability of concrete bridges", *Proceedings of the Institution of Civil Engineers, Part 1, Vol. 76, paper 8798, 713, 1984.*

Welle, A.; J.D. Liao, K. Kaiser, M. Grunze, U. Mäder and N. Blank, "Interactions of N,N'-dimethylaminoethanol with steel surfaces in alkaline and chlorine containing solution", *Appl Surf Sci* 119 (1997), pp. 185–190.

Whitman, G.W.; R.P. Russell, V.J. Atieri. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol.16, no. 127 (1923) 665-670

Wierig, H.J. "Long-time studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure", Rilem Seminar on Durability of Concrete Structures under Normal Outdoor Exposure, Hannover, 26-27 Marzo 1984.

Wolska E. and U. Schwertmann. *N. Jb. Mh. H.* 5 (1993), p. 217.

Wombacher, F.; U. Maeder and B. Marazzani, "Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors", *Cem Concr Com* 26 (2004), pp. 209–216.

.

.

.



.

.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

.

.