

Ensayos de laboratorio sobre el efecto inhibitor de los NO_2^- sobre la corrosión de las armaduras (*)

C. ANDRADE y C. ALONSO - IETCC/CSIC
J. A. GONZALEZ - CENIM/CSIC

RESUMEN

Se presenta el resumen de varios años de investigación sobre el efecto inhibitor de los NO_2^- en la corrosión de las armaduras. Se ha estudiado su efecto inhibitor mediante el trazado de curvas potenciodinámicas y galvanostáticas y se han medido velocidades de corrosión instantánea usando el método de Resistencia de Polarización.

Se ha podido comprobar mediante esta última técnica que, cuando hay Cl^- presentes desde el momento del amasado, los NO_2^- inhiben completamente el ataque si se añaden en cantidad suficiente. Cantidades insuficientes de NO_2^- nunca han provocado mayores ataques en nuestros ensayos, sino que siempre han reducido el área corroída o la intensidad del ataque.

Los NO_2^- son también efectivos en hormigón carbonatado donde, al menos, siempre reducen el ataque cuando no lo inhiben por completo.

SUMMARY

We present the summary of several years of research about the inhibitor effect of NO_2^- on the corrosion of reinforcements. We have studied their inhibitor effect using galvanostatic and potentiodynamic polarization curves and we have measured the corrosion rates using the Polarization Resistance method (linear polarization).

We have verified by this last technique, R_p , that the NO_2^- in concrete, if they are used in sufficient proportion, are a complete inhibitor when the Cl^- are added during the mixing (e.g. mixing with sea water, CaCl_2 as an accelerator in inbitor). Insufficient amounts of NO_2^- have never provoked more corrosion in our experiments in concrete. The presence of NO_2^- always have produced a beneficial effect.

The NO_2^- are also beneficial in carbonated concrete, suppressing or, at least, reducing the attacked area and the corrosion rate of the reinforcements.

INTRODUCCION

Los dos principales factores que pueden producir la corrosión de las armaduras son: la presencia de iones cloruro y la neutralización (carbonatación) del hormigón. Para evitar este deterioro existen diferentes métodos suplementarios de protección de las armaduras tales como galvanización, protección catódica, resinas epoxi y aditivos inhibidores. Ninguno de ellos está sancionado por una larga práctica ni son aplicables a todas las circunstancias y atmósferas. Es pues necesario conocer muy bien las particularidades de cada caso desde el punto de vista teórico antes de recomendar ninguno en particular.

Los aditivos inhibidores tienen la ventaja relativa de su fácil utilización, ya que son simplemente añadidos en el agua de amasado, pero su efectividad contra el ataque provocado por los cloruros y la carbonatación ha sido publicado con resultados contrapuestos (1) (2) (3) (4).

Los NO_2^- son de los inhibidores más estudiados porque no alteran significativamente las propiedades físico-químicas del hormigón (resistencias mecánicas, tiempo de fraguado, etc.) (5)

(*) Este trabajo fue presentado en 187th American Chemical Society Meeting Symposium on Chemical Mineral Admixtures for Concrete. April 1984. St. Louis, Missouri, U.S.A.

(6). Como inhibidores anódicos sus características han sido estudiadas ampliamente tanto en medios neutros como alcalinos (7) (8) (9).

Su eficacia como inhibidores es una cuestión muy controvertida ya que hay muchos aspectos de sus mecanismos de influencia que permanecen desconocidos a pesar de los excelentes trabajos realizados por diferentes autores; Rosenberg y Gaidis (1) (5), Brieseman (3) y los autores rusos (6) (7) (10) (11). En este último país la mezcla de nitritos, nitratos y cloruro cálcico es una de las mezclas antihielo más utilizadas en la práctica.

Los principales interrogantes en relación a su empleo en hormigón son: el mecanismo de pasivación (8) (12), la proporción de $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ más idónea (2) (13) (14), la duración de su efectividad en el tiempo y su poder inhibidor en caso de carbonatación del hormigón. También se han ensayado adicionados con otros inhibidores, principalmente benzoatos (10) (16).

Desde 1969 en el Instituto "Eduardo Torroja" de la Construcción y del Cemento se han realizado varios ensayos sobre la efectividad de los NO_2^- contra la corrosión de las armaduras. En este trabajo se presenta una breve descripción de los resultados obtenidos.

PARTE EXPERIMENTAL: TIPO DE MUESTRAS Y TECNICAS UTILIZADAS

Para los ensayos en mortero se han usado probetas de dimensiones: $2 \times 5,5 \times 8$ cm (figura 1). En cada una de ellas se embebieron dos barras idénticas de acero y un electrodo auxiliar de grafito. El curado se ha realizado siempre durante 24 h en una cámara de alrededor del 100 % de HR y $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Posteriormente, las probetas se han introducido en las diferentes condiciones de ensayo.

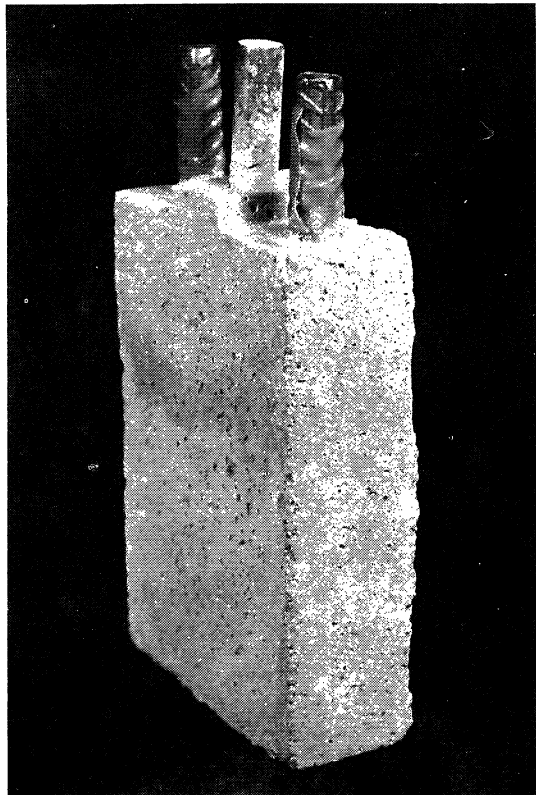


Fig. 1.—Muestra de mortero.

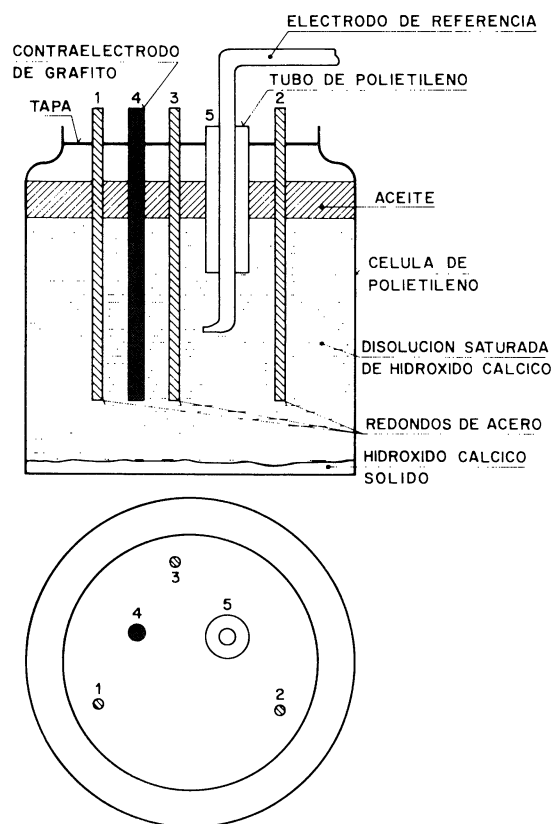


Fig. 2.—Célula de corrosión de polietileno para los ensayos en disolución.

Para los ensayos en disolución se han usado los tipos de células como la que se muestra en la figura 2. La célula es un bote de polietileno con orificios para introducir tres redondos de acero idénticos, un electrodo auxiliar de grafito y un tubo para introducir el electrodo de referencia en el momento de realizar la medida. Para evitar la carbonatación de la disolución alcalina se añade sobre ella aceite de parafina líquida.

Para las medidas de corrosión se utilizaron técnicas electroquímicas no destructivas aceleradas y no aceleradas: curvas de polarización potenciodinámicas y galvanostáticas y la determinación de la Resistencia de Polarización a partir de la fórmula de Stern y Geary (17):

$$I_{\text{corr}} = B \frac{\Delta I}{\Delta E} = B/R_p$$

donde B es una constante que en el hormigón vale 52 mV para el estado pasivo y 26 para el activo.

Una descripción más amplia de esta última técnica aplicada al caso del hormigón, ha sido publicada por los autores en trabajos anteriores (18) (19).

EFFECTO EN LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL HORMIGON

Brieseman realizó un amplio trabajo sobre este tema en su tesis doctoral (20) y otros datos han sido publicados por Rosenberg (21) usando $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$, aparentemente más compatible con el hormigón, ya que no introduce iones Na^+ en el mismo.

En el Instituto "Eduardo Torroja" se ensayó solamente el efecto del NO_2Na en las resistencias mecánicas (mortero normalizado), en el tiempo de fraguado y en la cantidad de agua necesaria para pasta de consistencia normal. Los resultados de estas dos últimas propiedades ensayadas con diferentes tipos de cemento se muestran en la figura 3 (21). El efecto sobre las resistencias mecánicas hasta un año pudo apreciarse que fue muy ligero.

CORROSION POR CLORUROS

Los cloruros pueden estar presentes en la masa de hormigón por dos circunstancias: porque los contengan las materias primas (agua, áridos o cemento) o porque penetren desde el exterior. Nosotros hemos ensayado principalmente la primera variable. Los ensayos que contemplan la efectividad del NO_2^- cuando el hormigón está sumergido en agua de mar se están desarrollando y no nos es posible todavía aportar resultados definitivos, si bien es posible adelantar que aunque retrasan el comienzo de la corrosión, no la evitan a largo plazo debido probablemente a las cantidades crecientes de cloruros que van llegando a la armadura, y que en algún momento superan la relación $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ de protección.

Cuando los cloruros se adicionan en el momento del amasado o los contienen las materias primas, y simultáneamente se adicionan nitritos, la inhibición total del ataque o su disminución depende de la relación $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$. En la figura 4 se muestra la evolución con el tiempo de la velocidad de corrosión de las armaduras embebidas en mortero con 1 % y 2 % de Cl_2Ca y con 2 % $\text{Cl}_2\text{Ca} + 2$ % NO_2Na . Poco después del amasado las velocidades de corrosión exhibidas por las armaduras en contacto con $\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$ son más bajas que con 1 % de Cl_2Ca y con 2 % Cl_2Ca . Al cabo de 7-14 días la acción inhibitoria del NO_2^- es total.

Relaciones de $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ inferiores a 1/1 no son efectivas en condiciones de elevada humedad relativa donde la resistividad del hormigón es baja y la corrosión puede progresar fácilmente.

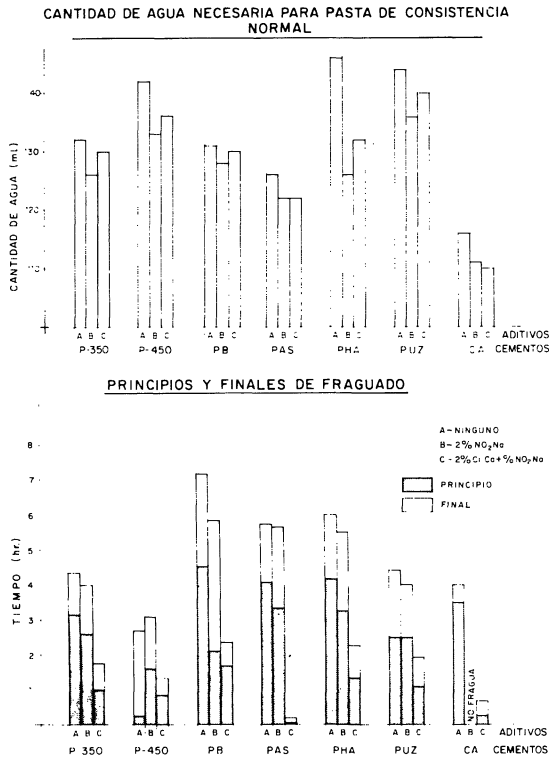


Fig. 3.—Cantidad de agua requerida para una pasta de consistencia normal y tiempo de fraguado, para diferentes tipos de cemento.

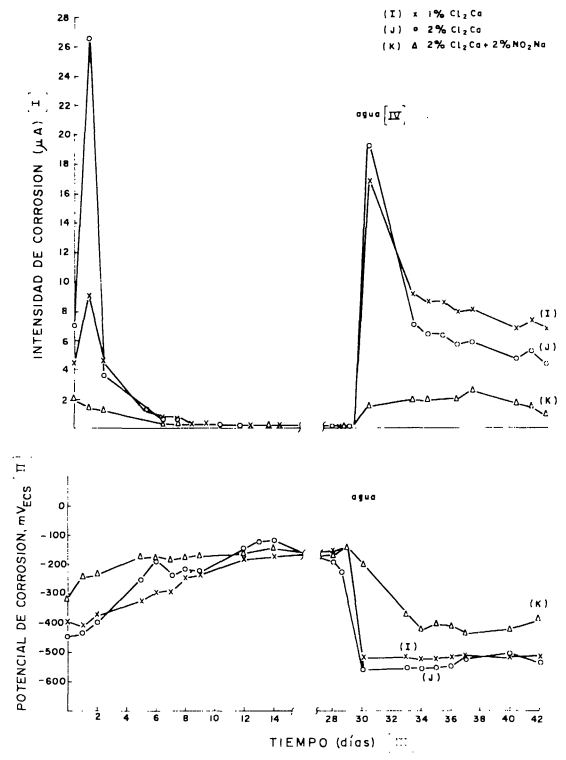


Fig. 4.—Evolución de la intensidad de corrosión, I_{corr} , y potencial de corrosión, E_{corr} , con el tiempo para diferentes mezclas.

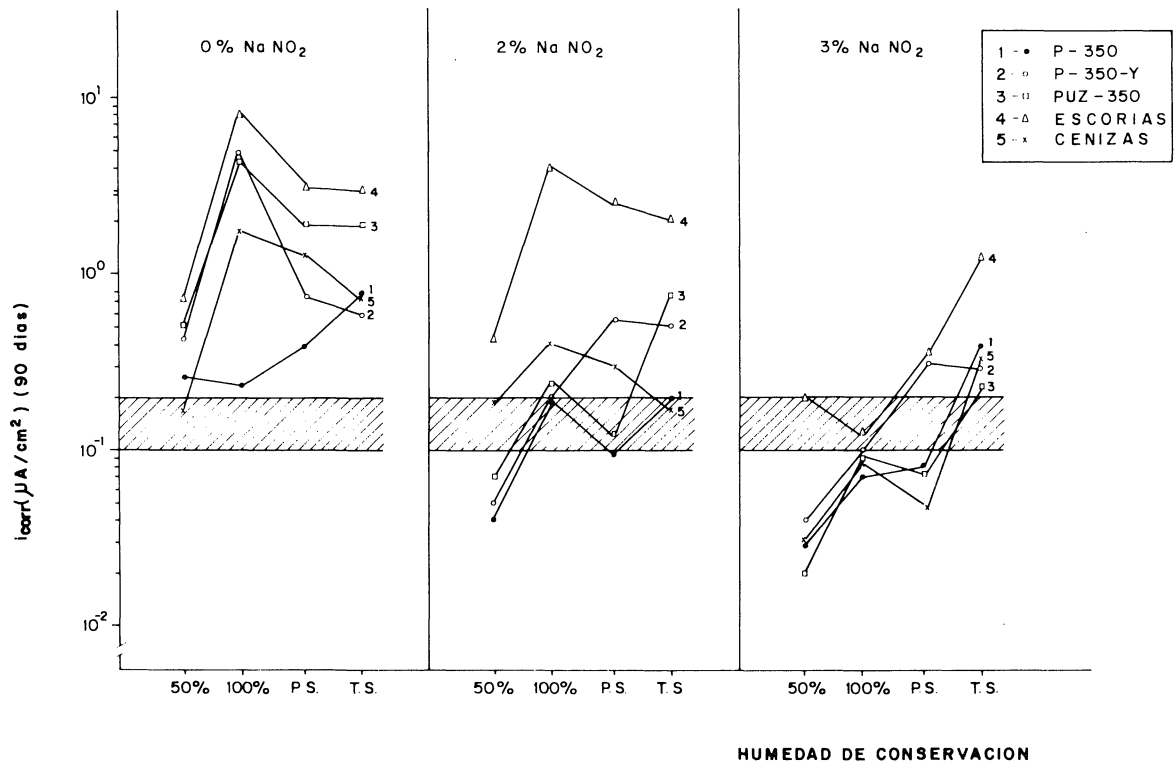


Fig. 5.—Valor de la intensidad de corrosión a los 90 días del amasado con agua de mar artificial para diferentes tipos de cementos.

Para conseguir una segura y completa inhibición nosotros sugerimos una relación de $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^- \geq 1/1,5$.

Este límite puede deducirse de los resultados mostrados en la figura 5 (23) (el área rallada significa el límite entre pasivación que ocurre de $0,1-0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < > 1,1-2,2 \mu\text{m}/\text{año}$ de penetración de ataque y el estado activo o de corrosión que se presenta por encima de estos valores) donde se han representado los resultados de intensidad de corrosión a 90 días después del amasado con agua de mar artificial de las barras de acero embebidas en mortero fabricado con cinco tipos diferentes de cemento y conservadas en cuatro condiciones ambientales distintas. Cuando los NO_2^- no están presentes, todas las velocidades de corrosión están por encima del valor considerado como de pasivación. Cuando se añade un 2 % en peso de cemento de NO_2^- Na algunos de los cementos, en algunas de las condiciones ambientales, presentan una pasivación completa, pero otras permanecen activas. Sin embargo cuando se añade un 3 %, solamente las armaduras embebidas en cemento con escorias mantenido parcialmente sumergido en agua y todas las barras embebidas en cementos conservados totalmente sumergidos, permanecen activos pero con bajas velocidades de corrosión. Por otra parte cuando se realizaron las observaciones visuales, una vez rotas las probetas al terminar el ensayo, fue posible comprobar que en todos los casos la cantidad de área corroída era menor cuando estaban presentes los NO_2^- . En consecuencia, aunque los NO_2^- no inhiben totalmente el ataque, siempre reducen la cantidad de área corroída y la velocidad total de corrosión y así alargar la vida en servicio.

De estos resultados puede deducirse que en mortero u hormigón para asegurar una inhibición completa la relación $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ debe ser < 1 y tanto menor cuanto mayor sea la cantidad de cloruros. Así cuando el hormigón está en contacto con agua de mar o se usan sales de deshielo sobre él, la cantidad de NO_2^- —que será capaz de inhibir el ataque agresivo— será mayor que la máxima cantidad de Cl^- que se espera penetren a través del hormigón, lo cual lleva a veces a tener que usar tan elevadas cantidades de NO_2^- que hacen impracticable este método de protección.

Cuando se utilizan curvas galvanostáticas o potenciodinámicas como técnica de medida justo después del amasado o a los pocos días del mismo, las conclusiones obtenidas son similares. En la figura 6 (23) se representan las curvas de polarización galvanostática de barras de acero sumergidas en disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con diferentes relaciones $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$. Durante los primeros días hay una acción competitiva entre Cl^- y NO_2^- que desaparece con el paso del tiempo para la menor relación $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$, favoreciendo la pasivación en detrimento de la acción corrosiva de los cloruros. Lo mismo puede deducirse en mortero (figura 7), donde la relación $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^- = 1/1$ resulta insuficiente para una inhibición total después de 24 horas.

ENSAYOS GALVANOSTATICOS ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) EN SOL. SATUR. DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$

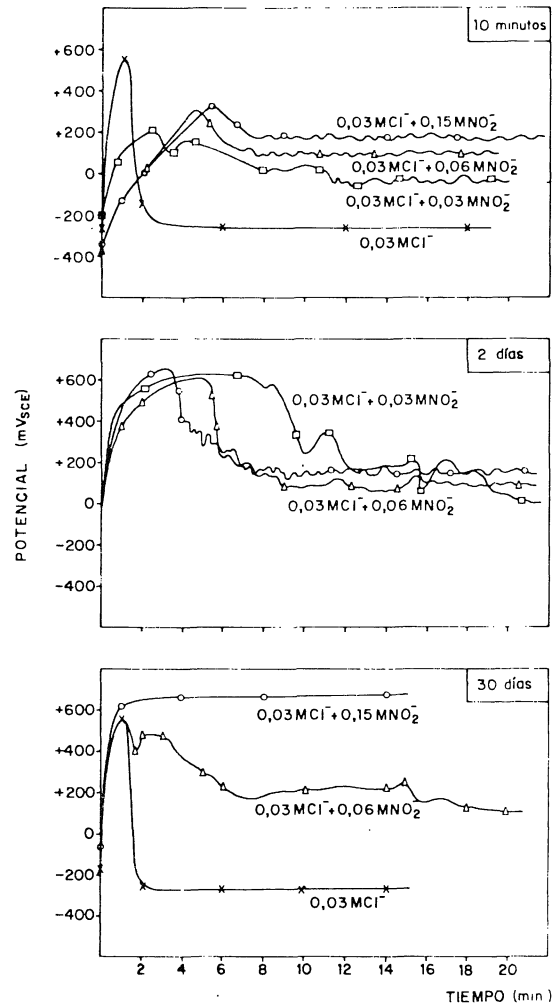


Fig. 6.—Ensayos galvanostáticos en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes tiempos después de la inmersión y con diferentes proporciones de nitritos y cloruros.

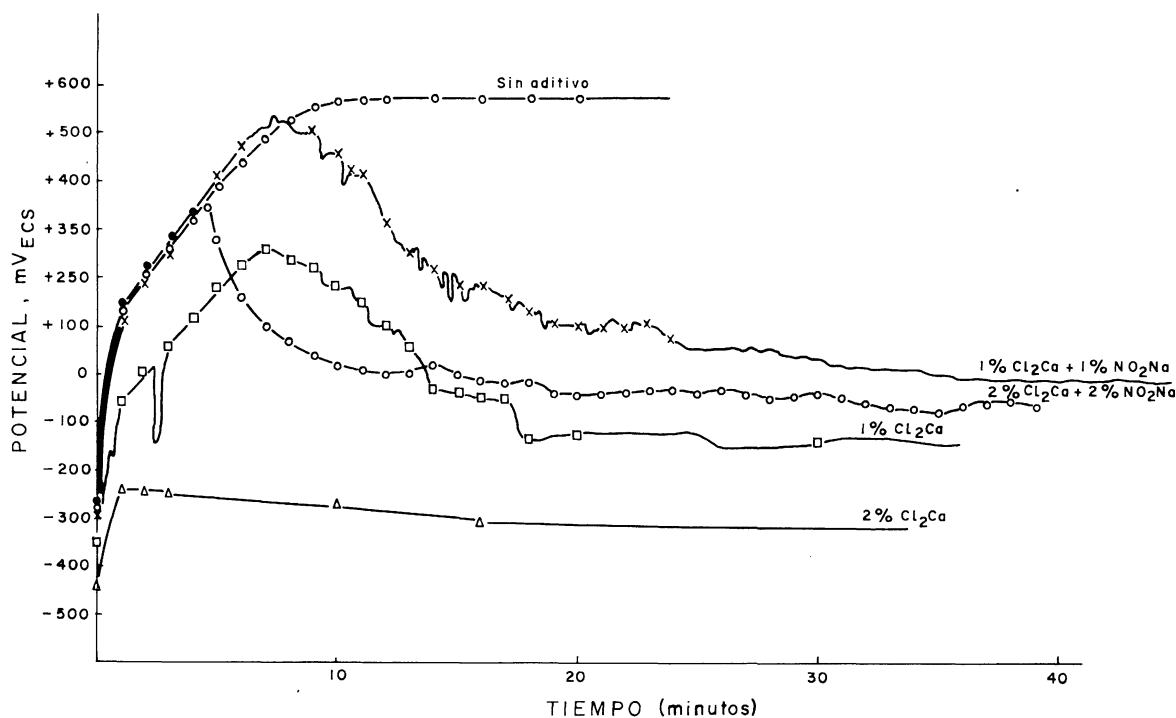


Fig. 7.—Ensayos galvanostáticos en mortero.

CORROSION DEBIDA A LA CARBONATACION DEL HORMIGON

La carbonatación del recubrimiento de hormigón por el CO_2 atmosférico induce a una disminución del pH de la fase acuosa contenida en sus poros hacia valores próximos a la neutralidad. A este pH el acero se corroe de forma generalizada y homogénea.

Para estudiar la eficacia de los NO_2^- bajo estas circunstancias se realizaron algunos ensayos en disolución y otros en mortero propiciado una carbonatación acelerada. Para carbonatar de forma acelerada (24) una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ó $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,1 \text{ M NaOH} + 0,1 \text{ M KOH}$ (para reproducir lo mejor posible la solución de los poros del hormigón), se hizo fluir una corriente constante de gas CO_2 o aire a través de las disoluciones. Para hacer lo mismo con las muestras de mortero (19) se introdujeron en una pequeña cámara con humedad relativa del 50 % y se hizo pasar corriente de CO_2 continuamente para obtener una atmósfera casi saturada de CO_2 en la cámara.

En la figura 8 se representan los valores de los cambios producidos en el potencial de corrosión (E_{corr}) y pH durante la carbonatación acelerada de la disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De ella puede deducirse que cuando el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto reacciona con el CO_2 disuelto para formar CO_3Ca que precipita, el pH decrece bruscamente y el E_{corr} tiende a valores activos. Lo mismo ocurre en la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,1 \text{ M NaOH} + 0,1 \text{ M KOH}$, pero se presenta aquí la acción del tampón de carbonatos-bicarbonatos de sodio y potasio formados. Una explicación más amplia de estos cambios y de los de la intensidad de corrosión ha sido publicada previamente (24). Cuando se añade NO_2^- a la disolución (figura 9) aunque el cambio de los valores de pH es el mismo, el E_{corr} permanece en valores pasivos; es decir, que el NO_2^- evita la corrosión tanto en medios alcalinos como neutros.

Lo mismo se observó en mortero, figura 10, durante la carbonatación acelerada; para un 3 % de NaNO_2 en peso de cemento se mantiene el E_{corr} e I_{corr} en valores de no corrosión o por lo menos a muy bajas velocidades de corrosión, comparadas con mortero sin aditivos y con 2 % de CaCl_2 .

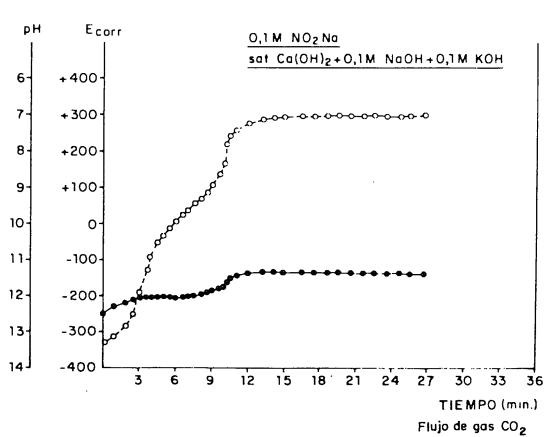
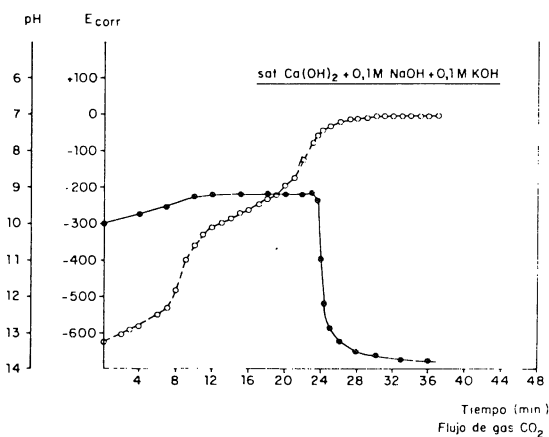
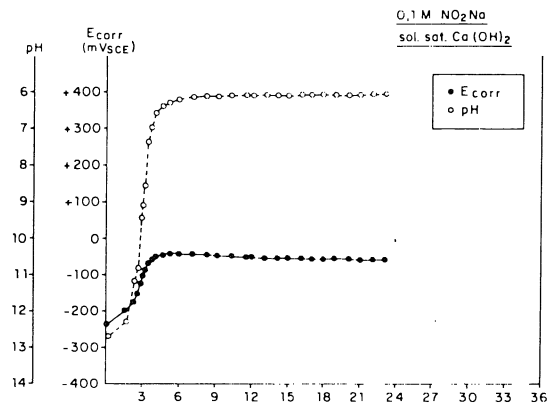
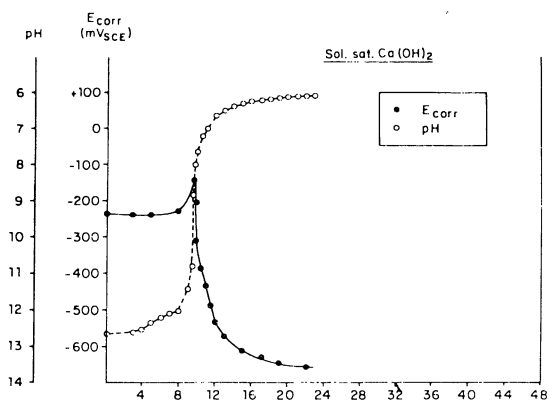


Fig. 8.—Evolución del potencial de corrosión y del pH de una solución de Ca(OH)_2 durante una carbonatación acelerada.

Fig. 9.—Lo mismo que en la figura anterior pero con una adición de 0.1 M de NO_2^- .

Después de carbonatadas completamente las muestras se colocaron en ambientes con cambios cíclicos de la humedad relativa. Los valores de la intensidad de corrosión se han representado en la figura 11 (19). Los morteros que tienen NO_2^- presentan más bajas velocidades de corrosión en todas las atmósferas y en algunas de ellas están completamente pasivadas. Cuando estas muestras se rompieron, las que tenían un 2 % de CaCl_2 o sin aditivos presentaron respectivamente una corrosión generalizada más corrosión por picaduras y una corrosión generalizada solamente, y algunas de las que contenían NO_2^- presentaron una superficie completamente limpia y otras tenían pequeñas áreas corroídas. Al menos, el NaNO_2 en todos los casos, ha reducido significativamente el área e intensidad de corrosión cuando no la ha evitado completamente.

En la figura 12 se ha representado la relación entre las pérdidas de peso de las armaduras de las probetas mostradas en la figura 10, calculadas a partir de la resistencia de polarización a través de la fórmula de Stern y Geary (17) y las obtenidas por medidas gravimétricas. En la figura 13 se han representado las velocidades de corrosión de forma comparativa para mejor visualizar el efecto del NO_2^- .

DURACION DE LA ACCION INHIBIDORA DE NO_2^-

Uno de los puntos de mayor controversia en el uso de NO_2^- en hormigón es la duración en el tiempo de su acción inhibidora, ya que algunos autores mencionan que se oxida a NO_3^- dentro del hormigón. En este aspecto es importante señalar la aportación de Rosenberg (5) que indica

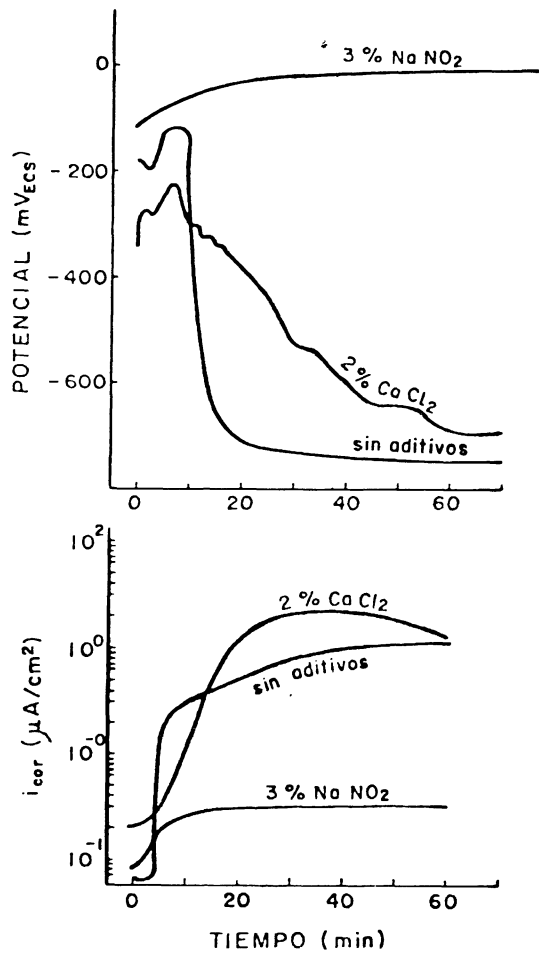


Fig. 10.—Lo mismo de las figuras 8 y 9 pero en mortero. También se representa la intensidad de corrosión.

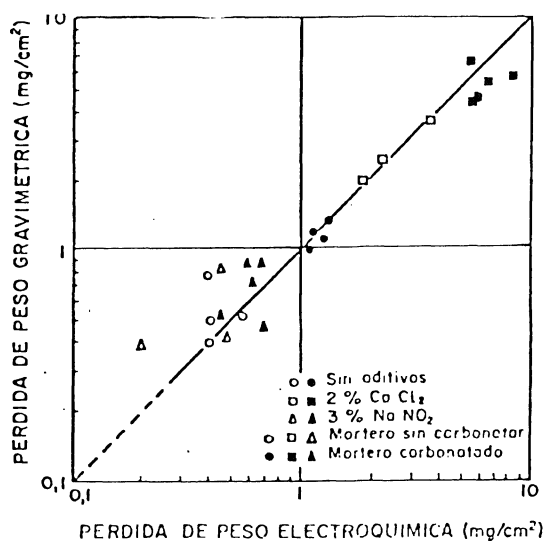


Fig. 12.—Comparación entre la pérdida de peso gravimétrica y la electroquímica de barras de acero embebidas en mortero.

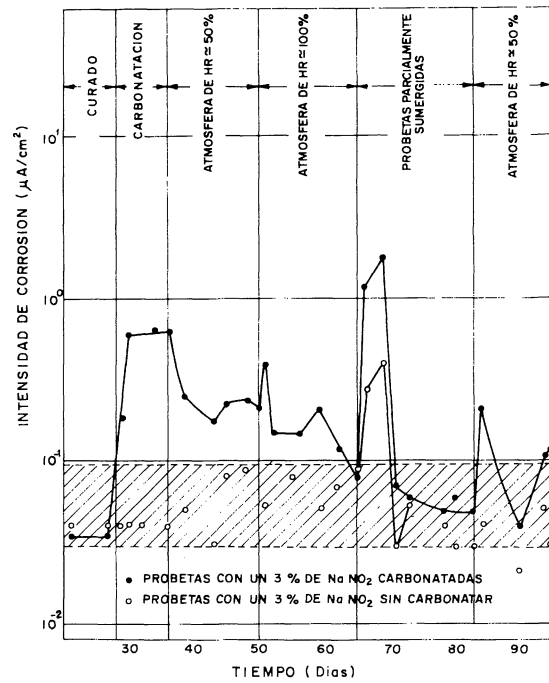


Fig. 11.—Evolución de la intensidad de corrosión con el tiempo de barras de acero embebidas en mortero con nitritos durante y después de la carbonatación, sometidas a diferentes humedades relativas.

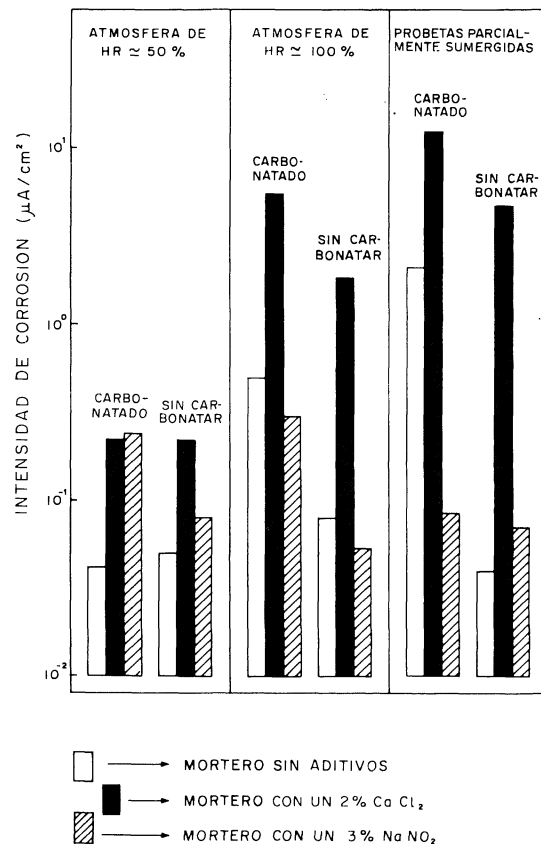


Fig. 13.—Resumen del efecto de la carbonatación, tipo de mezcla y humedad relativa en la intensidad de corrosión de barras de acero embebidas en mortero.

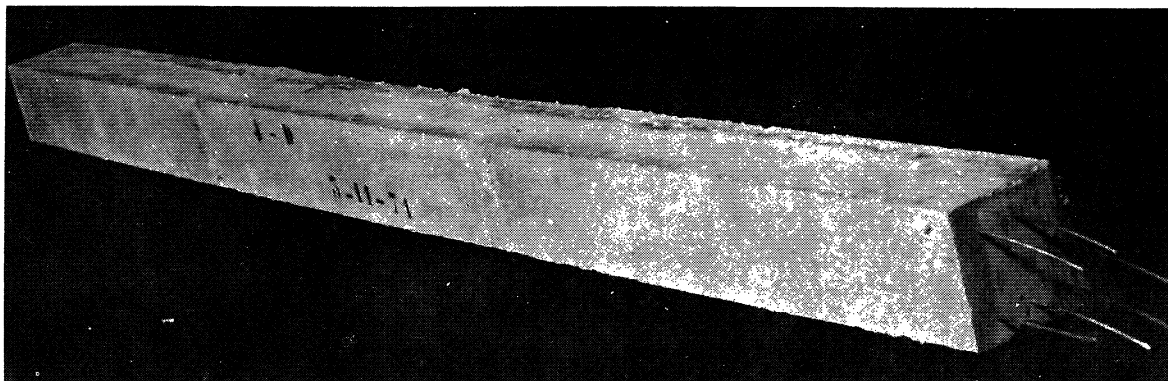


Fig. 14.—Muestras de vigas pretensadas.

que el NO_2^- en estos medios alcalinos actúa sobre el acero como un oxidante y por lo tanto él mismo se reduce a otra especie más reducida (tal vez NH_3).

Tanto el NO_2^- como otras sustancias químicas tales como Cl^- y muchas otras se combinan con las fases del cemento (C_3A y C_4AF) por lo que su cantidad efectiva en el hormigón es menor que la añadida al agua de amasado, puesto que la única cantidad efectiva es aquella que puede llegar a la superficie del acero por difusión. Este es otro aspecto motivo de especulación y controversia, ya que no es fácil analizar NO_2^- en hormigón y no hay casi trabajos sobre este punto.

Uno de los primeros ensayos realizados por los autores hace doce años, con NO_2^- , fue ensayar vigas de hormigón pretensado. En la figura 14 (22) se muestra una de estas vigas con 6 alambres de 3 mm de diámetro. Tienen unas dimensiones de $10 \times 10 \times 200$ cm y fueron amasadas añadiendo en el agua de amasado 2 % de Cl_2Ca y además 1 - 1,5 - 2 - 2,5 y 3 % de NO_2Na en relación al peso de cemento. Se mantuvieron en las condiciones de un interior durante 5 años y posteriormente parte de ellas se situaron en el suelo del jardín del laboratorio. Algunas de ellas se rompieron a los 5 meses, otras a los 5 años, otras a los 12 y todavía quedan algunas que se conservan en el interior y a la intemperie hasta edades más largas.

En las rotas a los 5 meses se observó que aquellas que mantenían solamente Cl_2Ca estaban muy corroídas y las que contenían NO_2^- estaban completamente limpias. Desafortunadamente no se previeron suficientes vigas con sólo Cl_2Ca para comparar su estado con las que además tenían NO_2^- , pero a los 5 años estas últimas seguían sin presentar ningún signo visible de corrosión. En las rotas a los 12 años, las que se habían conservado todo el tiempo en las condiciones de un interior seguían sin signos visibles de óxido, pero las que se habían sacado a la intemperie presentaron algunas zonas con ligera corrosión superficial.

CONCLUSIONES

Aunque los resultados aquí presentados son todos a nivel de laboratorio y quedan muchas circunstancias por ensayar, es posible extraer de ellos al menos las dos siguientes conclusiones:

- 1.º Los NO_2^- son inhibidores efectivos contra la corrosión del acero provocada por la presencia de Cl^- o la carbonatación del hormigón. Incluso aunque no puedan evitar completamente el ataque, siempre lo reducen considerablemente y permiten, en consecuencia, alargar la vida en servicio de la estructura.
- 2.º Su efectividad depende de la proporción en relación a la cantidad de Cl^- presentes y de la humedad ambiental. Como regla práctica general y a falta de otras precisiones se recomienda una cantidad mínima de un 3 % en relación al peso del cemento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. T. LUNDQUIST, A. M. ROSENBERG, J. M. GAIDIS: *Mat. Perform.* Mar. (1979), 36.
- (2) K. W. J. TREADAWAY, A. D. RUSSEL: *Highways and Public Roads.* August, n. 1704, (1968), 19.
- (3) D. BRIESEMANN: *Zement-Kalk-Gips*, 2 (1973), 88.
- (4) V. AMICARELLI, R. CARAMAZZA: *L'Industria Italiana del Cemento.* Feb. (1968), 67.
- (5) A. M. ROSENBERG, J. M. GAIDIS: *Materials Perform.* Nov. (1979), 45.
- (6) V. M. MOSKVIN, S. N. ALEKSEYEEV: *Beton i Zhelezobeton*, 2 (1958), 21.
- (7) V. RATINOV, S. YENISHERLOVA, R. ZAGIROVA: *Beton i Zhelezobeton*, 2 (1959).
- (8) V. K. GOUDA, W. Y. HALAKA: *British Corrosion Journal* 5, (1970) 204. 204.
- (9) G. REHM, A. RAUEN: *Colloque RILEM "Durabilité"*. Prague 1969.
- (10) S. N. ALEKSEEV, B. VOLKOV: *Promyslennoe Stroitel'stvo.* Ap. (1968), 31.
- (11) V. J. GENDINE, A. D. MJAGKOV, L. S. GONCHAROVA, S. G. ZAVRAZHINA: *Beton i Zhelezobeton*, 9 (1975), 14.
- (12) G. JOSEPH, R. PERRET: *Corrosion Science*, 7 (1967), 553.
- (13) V. K. GOUDA, S. M. SAYED: *Corrosion Science*, 13 (1973), 842.
- (14) W. K. BOYD, A. B. TRIPLER: *Materials Protect.* Oct. (1968) 40.
- (15) I. MEDGYESI: *4th Int. Congress on Metallic Corrosion.* Amsterdam, Sep. (1979).
- (16) D. F. GRIFFIN: *A.C.I. SP-49-8*, July (1975) 95.
- (17) M. STERN, A. L. GEARY: *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- (18) C. ANDRADE, J. A. GONZALEZ: *Werkstoffe und Korrosion* 29, (1978) 515.
- (19) J. A. GONZALEZ, S. ALGABA, C. ANDRADE: *British Corrosion Journal*, 15, 3 (1980), 135.
- (20) D. BRIESEMANN: *Doctoral Thesis*, Munich University (1971).
- (21) A. M. ROSENBERG, J. M. GAIDIS, T. G. KOSSIVAS, R. W. PREVITE: *ASTM STP 629* (1977), 89.
- (22) C. ANDRADE: *Doctoral Thesis.* Central University of Madrid, July (1973).
- (23) C. ANDRADE, J. A. GONZALEZ: *Working Research Paper n.º 33 of the Institute of Construction and Cement "Eduardo Torroja"*, Madrid, June (1978).
- (24) C. ANDRADE, A. MOLINA, F. HUETE, J. A. GONZALEZ: *Conference on Corrosión of Reinforcement in Concrete Construction.* Industrial Chemical Soc. Ed., London. June (1983), 343.