

Valores del potencial de corrosión y de la resistencia de polarización de armaduras galvanizadas embebidas en hormigón (*)

C. ANDRADE y J. A. GONZALEZ (**)

1. INTRODUCCION

Muchas de las estructuras de hormigón armado se muestran exentas de corrosión aun después de períodos muy prolongados de servicio. Ello es debido a que en el hormigón el electrolito está constituido por la fase líquida que rellena sus poros y que es, fundamentalmente, una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con un pH alrededor de 13. A este elevado pH y a los potenciales de corrosión, E_{corr} , que presentan las armaduras, el acero se encuentra en la zona de pasividad descrita por Pourbaix (1), fig. 1, permaneciendo protegido indefinidamente mientras no cambien las condiciones del medio.

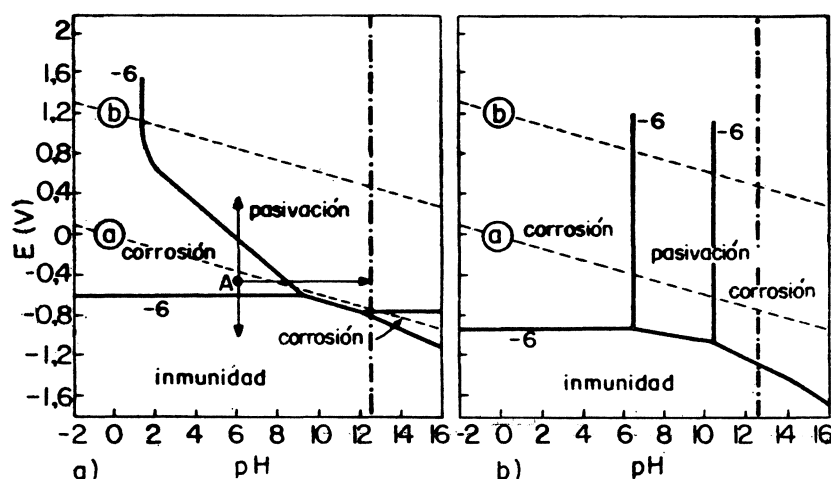


Fig. 1.—Condiciones teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación.

(a) Del sistema hierro-agua a 25°C.

(b) Del sistema zinc-agua a 25°C en presencia de CO_2 .

Este cambio en las condiciones de servicio del hormigón capaz de introducir en la zona de corrosión al acero de las armaduras, se puede producir con relativa frecuencia. Así,

(*) Texto íntegro del trabajo presentado al simposio de Electroquímica, celebrado en Madrid en octubre de 1978, dentro del Congreso del 75.º Aniversario de la Real Sociedad Española de Física y Química.

(**) C. Andrade. Dra. en Química Industrial. Dpto. de Química del IETCC.

J. A. González. Dr. en Química Industrial. Investigador Científico en el Dpto. de Corrosión y Protección del CENIM.

la carbonatación del cemento disminuye el pH del hormigón y provoca una corrosión generalizada, la presencia de iones despasivantes o de fisuras conduce a corrosión localizada y, finalmente, la acción simultánea de tensiones mecánicas y factores agresivos puede ser la causa de corrosión bajo tensiones.

Así pues, es aconsejable recurrir a una protección suplementaria de los aceros cuando se prevean situaciones que puedan provocar la corrosión de las armaduras. Entre los varios métodos de protección que se utilizan se viene ensayando desde hace varios lustros, con resultados muy contradictorios, la galvanización en caliente de los redondos (2) (3).

2. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL ACERO GALVANIZADO EN MEDIOS MUY ALCALINOS

Un análisis del diagrama de Pourbaix para el sistema Zn-H₂O a 25°C (1) nos lleva a deducir que a un pH alrededor de 13, fig. 1, el Zn se puede encontrar en la zona de corrosión o en la de inmunidad. Ninguna de las dos posibilidades resulta satisfactoria para su utilización como protección de las armaduras, pues si una presupone el ataque del recubrimiento, la otra entraña el peligro de un continuo desprendimiento de H₂ sobre las armaduras, lo que puede acarrear la fragilización de las mismas y disminuir la adherencia metal-hormigón.

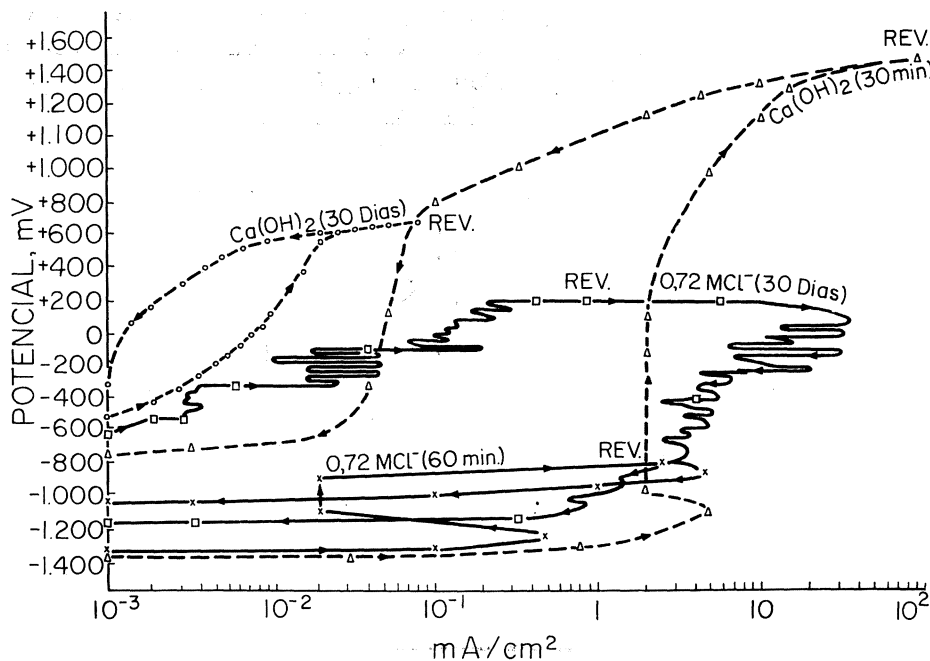


Fig. 2.—Curvas potenciodinámicas (50 mV/min) de redondos galvanizados sumergidos en disolución saturada de Ca(OH)₂.

En la práctica, aunque al poner en contacto acero galvanizado con una disolución saturada de Ca(OH)₂ o con hormigón fresco, las cosas ocurren según lo descrito por el diagrama de Pourbaix, produciéndose una fuerte corrosión acompañada de desprendimiento de H₂, luego evolucionan hacia una situación mucho más favorable, debido a que los mismos productos de corrosión forman capas protectoras provocando la pasivación de las armaduras y variando, en consecuencia, las condiciones específicas del diagrama de Pourbaix, que no resulta aplicable.

En esta pasivación del galvanizado en disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que ha sido detectada por diversos métodos (4) (5), se basan los que propugnan su empleo en la protección de armaduras, así como en el hecho de que los productos de corrosión del Zn son poco expansivos.

Para el estudio del comportamiento electroquímico de las armaduras galvanizadas se ha utilizado el trazado de unas potenciodinámicas (4) (6) (7), realizadas la mayoría de las veces sobre redondos sumergidos en disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mediante las cuales, como puede verse en la fig. 2, ya publicada en un trabajo anterior (8), se ha detectado sistemáticamente que en ausencia de Cl^- , después de una primera zona de corrosión generalizada, se produce otra muy amplia de pasividad. En presencia de Cl^- , aparecen en este rellano de pasividad, potenciales de ruptura, tanto más anódicos cuanto menor es el contenido de estos iones.

Con el paso del tiempo la zona de corrosión generalizada desaparece, lo que indica que se ha alcanzado una pasividad más o menos perfecta y cuando hay Cl^- , los potenciales de ruptura se desplazan hacia valores más anódicos.

Otro aspecto interesante de considerar es el valor del potencial al que se produce el desprendimiento de O_2 que se puede observar mejor con curvas galvanostáticas como las de la fig. 3, también publicadas con anterioridad (8). Al principio del contacto entre el acero galvanizado y la disolución, el valor se sitúa alrededor de + 1.400 mV_{ECS} para con el paso del tiempo situarse alrededor de + 700 mV_{ECS}, valor éste muy cercano al de desprendimiento de O_2 sobre el acero desnudo, lo que llevó a deducir en el trabajo anterior reiteradamente aludido (8), que la formación de la película pasivante a costa del Zn puro de la capa más externa del recubrimiento deja al descubierto parcial o totalmente la capa de aleación Fe-Zn inmediatamente inferior.

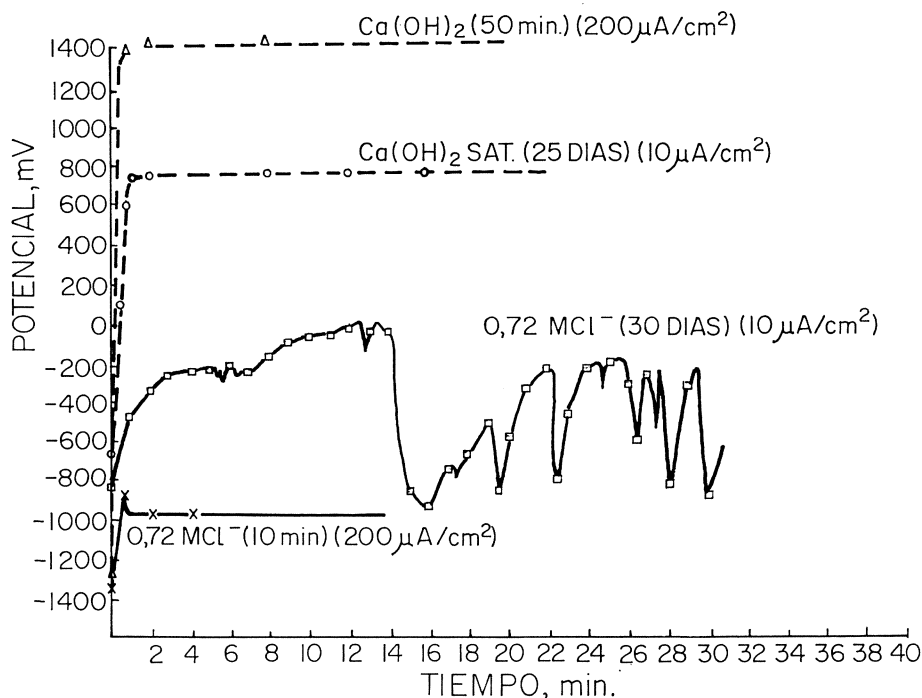


Fig. 3.—Curvas galvanostáticas de redondos galvanizados sumergidos en disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Como método de medida no destructivo no se conoce que se haya utilizado, hasta la actualidad, más que el registro de las curvas E_{corr} — tiempo, mediante las cuales se ha podido observar que, tanto en presencia como en ausencia de Cl^- , el galvanizado en los prime-

ros momentos de contacto con la disolución o el hormigón fresco toma valores de alrededor de $-1.400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, desprendiéndose un gas sobre su superficie (hidrógeno). Este desprendimiento dura unas pocas horas en el hormigón, y hasta algunos días en los ensayos en disolución. Cuando cesa el desprendimiento de H_2 , el E_{corr} evoluciona bruscamente hacia valores mucho más anódicos de alrededor de $-600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ manteniéndose luego bastante estable. Este salto en el E_{corr} , como ya se dijo anteriormente, es considerado como indicativo del comienzo de la pasivación del Zn (4) (6).

Ahora bien, no se han encontrado resultados cuantitativos sobre los comportamientos hasta aquí descritos, algunos de cuyos aspectos no han sido verificados en todas sus vertientes. En el presente trabajo se ha utilizado la Rp, como técnica de medida no destructiva para la evaluación cuantitativa de la intensidad de corrosión del acero galvanizado embebido directamente en mortero.

3. MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados y los medios de conservación son los mismos que los descritos en trabajos anteriores (8) (10): acero galvanizado en caliente de 7 mm de diámetro y 8 cm de longitud, embebido en probetas de mortero (relación $a/c = 0,5$ y cemento:arena de 1:3) de $2 \times 5,5 \times 8 \text{ cm}$, que se conservan parcialmente sumergidas en agua.

Para todas las medidas electroquímicas se ha utilizado un potencióstático AMEL. La Rp se determinó potenciodinámicamente (5 mV/min), trazando el tramo de curva de polarización alrededor del E_{corr} . La I_{corr} se calculó mediante la fórmula de Stern $I_{\text{corr}} = B/Rp$, tomando como valor de B, uno intermedio de $0,026 \text{ V}$. La pérdida de peso total se obtuvo mediante la integración del área de la curva $I_{\text{corr}} - t$.

Como electrodo de referencia se utilizó en todos los casos el de calomelanos saturado.

4. RESULTADOS

En la fig. 4 se han representado los resultados ya expuestos en un trabajo previo (8), que reflejan el comportamiento habitual de los redondos galvanizados en disolución saturada de Ca(OH)_2 , tanto sin aditivos, como con hasta $0,72 \text{ mol/l}$ de Cl^- . Estos resultados confirman los presupuestos aludidos en el apartado 2 de que cuando el E_{corr} sufre un salto brusco, los valores de la I_{corr} simultáneamente se reducen hasta valores muy pequeños, indicativos de pasividad.

Ahora bien, analizando estos resultados desde otra perspectiva, y representando los valores de I_{corr} frente a los de E_{corr} , como puede verse en la fig. 5, esta interdependencia mutua de ambas variables, ya no es tan evidente, pues no aparece ninguna proporcionalidad entre los valores de ellas, sino dos nubes de puntos, agrupados entre unos márgenes de potencial muy delimitados, pero con diferencias de hasta 20-30 veces los valores de I_{corr} .

La figura 6 representa las mismas variables ($E_{\text{corr}} - t$ e $I_{\text{corr}} - t$) que la fig. 4, pero con redondos galvanizados embebidos en mortero sin aditivos y con 2 % de Cl_2Ca (en relación al peso de cemento). Los resultados indican comportamientos diferentes que en disolución, ya que aquí se puede apreciar que cuando no hay Cl^- , aunque se produce simultáneamente un salto en ambas variables, los valores de I_{corr} permanecen lo suficientemente elevados para que la corrosión sea relativamente importante; sólo cuando pasan bastantes más días puede hablarse de velocidad de corrosión despreciable. Cuando hay presente Cl^- , los hechos evolucionan, de forma aún más distinta, y así como se indica en la parte infe-

rior de la figura, aunque hay siempre un salto en los E_{corr} , los valores de I_{corr} no lo acusen generalmente, manteniéndose elevados con un descenso muy paulatino.

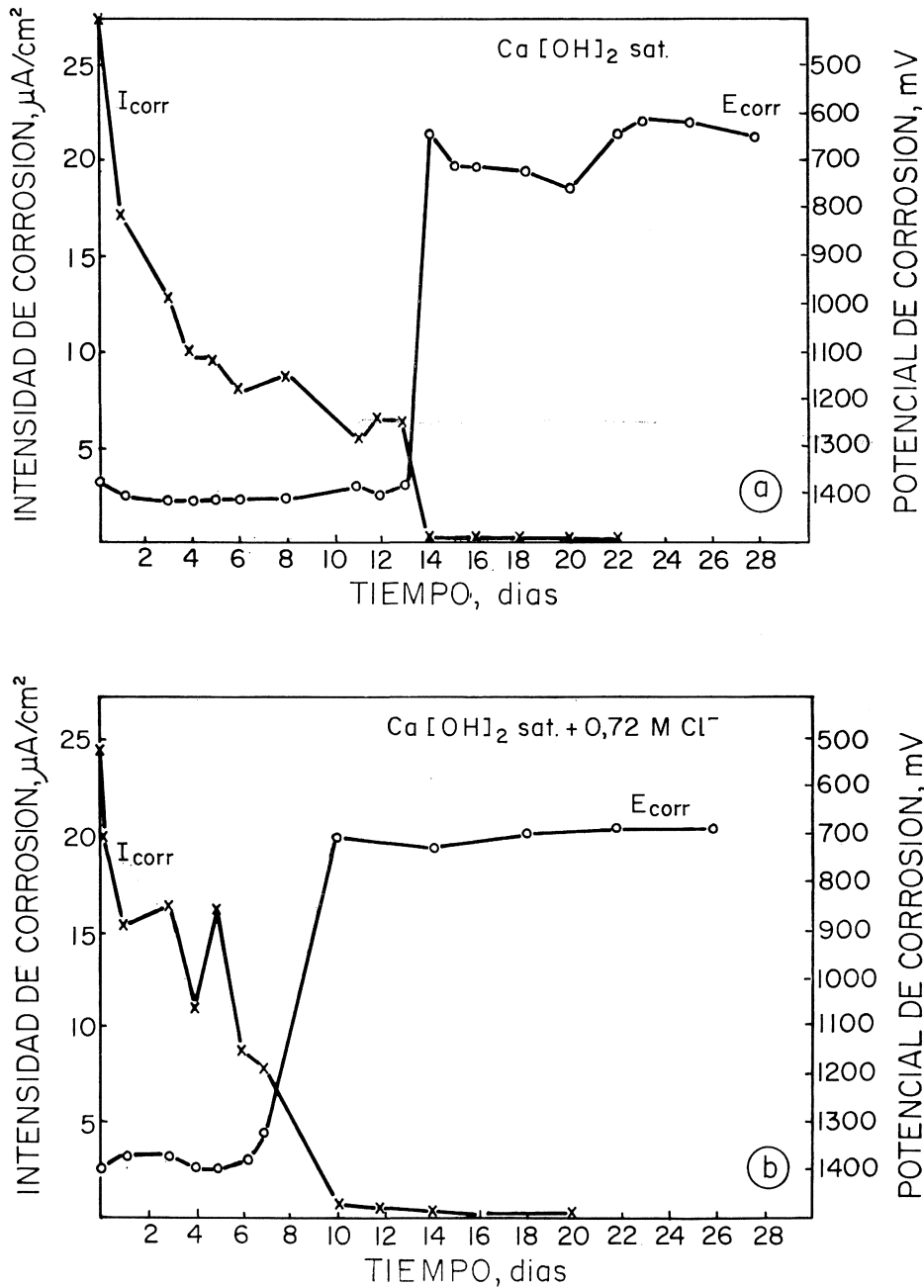


Fig. 4.—Variación tipo de la I_{corr} y del E_{corr} con el tiempo, de redondos galvanizados sumergidos en disolución saturada de $Ca(OH)_2$.

En la fig. 7 se muestran las variables I_{corr} frente a E_{corr} , de los redondos galvanizados embebidos en mortero (los de la fig. 6 y otros dos casos más). Puede apreciarse que las diferencias en los valores de la I_{corr} para un mismo E_{corr} son aproximadamente del orden, o algo superior, a las encontradas en disolución. En cambio los E_{corr} encontrados en mortero son bastante diferentes, apareciendo valores intermedios entre -1.400 y -600 mV_{ECS} , e inferiores a este último, con mucha frecuencia. Una misma I_{corr} puede producirse con E_{corr} que oscilan entre -300 y -1.100 mV_{ECS} .

En resumen, en el hormigón, el salto de los E_{corr} no es tan brusco como en disolución. Suele haber un primer salto de alrededor de -1.400 mV_{ECS} a alrededor de -800 mV_{ECS}

para evolucionar luego muy paulatinamente hacia valores más anódicos, sin estabilizarse alrededor de -600 mV, habiéndose detectado, en ocasiones, valores de alrededor de -200 mV_{ECS} a los 60 días de vida.

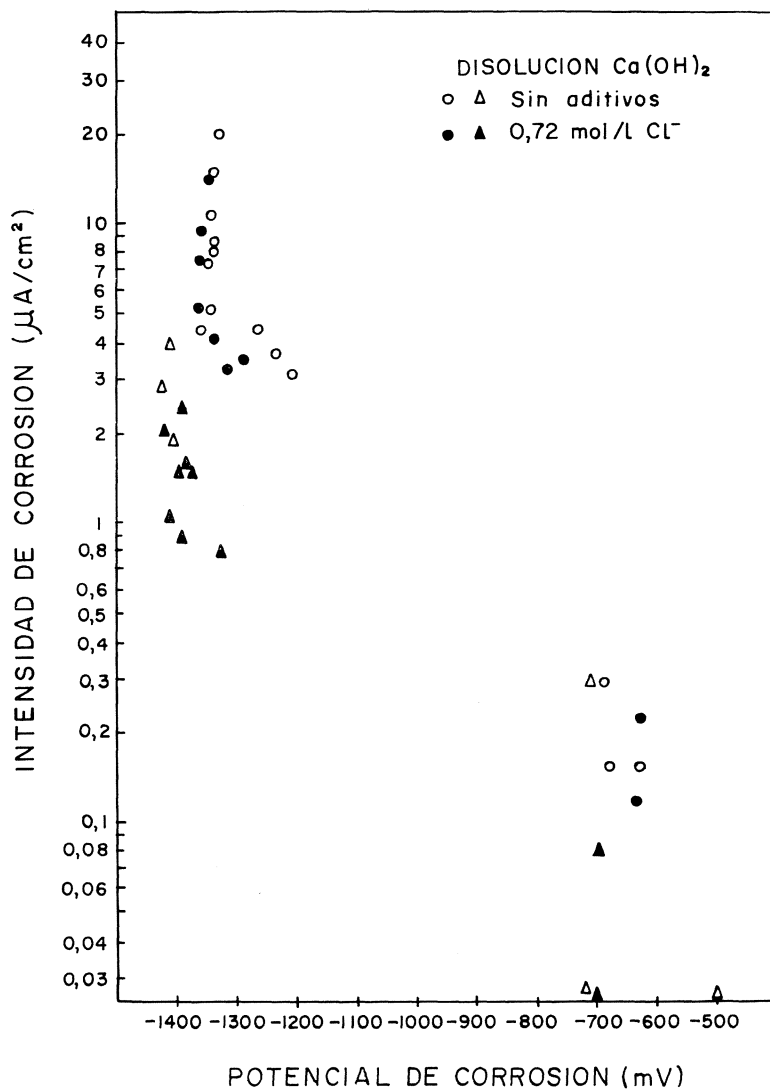


Fig. 5.— I_{corr} frente a E_{corr} de cuatro redondos galvanizados sumergidos en disolución saturada de $Ca(OH)_2$.

Asimismo, es importante destacar, que en mortero, no con todos los cementos ensayados se produce desprendimiento de H_2 en las primeras horas, sino que algunos presentan directamente E_{corr} alrededor de -800 mV_{ECS}. Con cementos de igual tipo, clase y categoría, pero de distinta fábrica se han encontrado comportamientos completamente dispares. Algunos autores lo atribuyen al distinto contenido en CrO_3 de los cementos (9) (10), que como es conocido, en el caso del galvanizado, anulan el desprendimiento del H_2 al polarizar anódicamente la reacción, y desplazar, por tanto, hacia valores más positivos el E_{corr} . Este extremo aún no ha sido comprobado en nuestro caso.

También se han observado diferencias en el estado de los redondos al finalizar los ensayos. Mientras en disolución los aceros están recubiertos por una sustancia gris que desaparece con el decapado, y debajo de la cual el galvanizado aparece de color oscuro, pero aparentemente liso y homogéneo, en los redondos embebidos en hormigón, el recubrimiento se aprecia atacado a simple vista de forma localizada (puntos oscuros distribuidos por toda la superficie) y de forma más intensa y extendida cuando se ha añadido Cl^- .

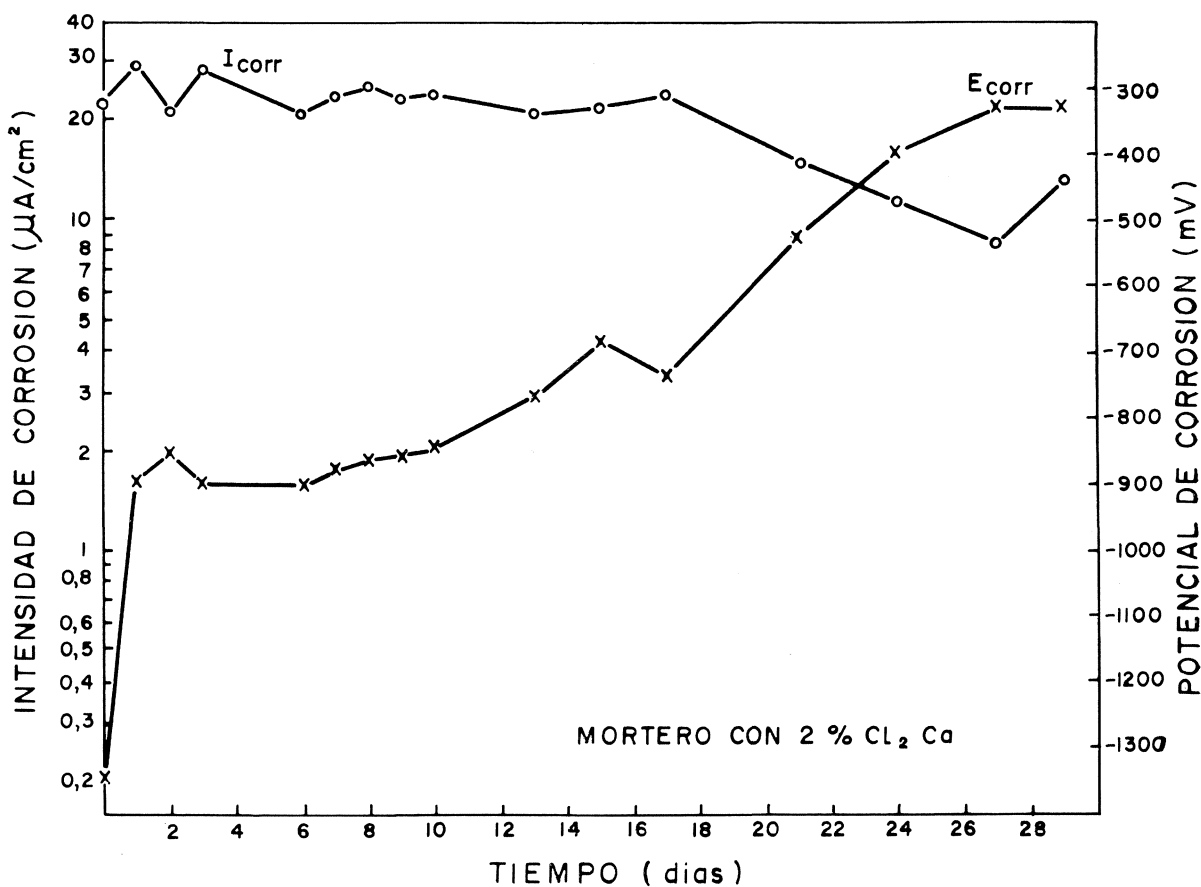
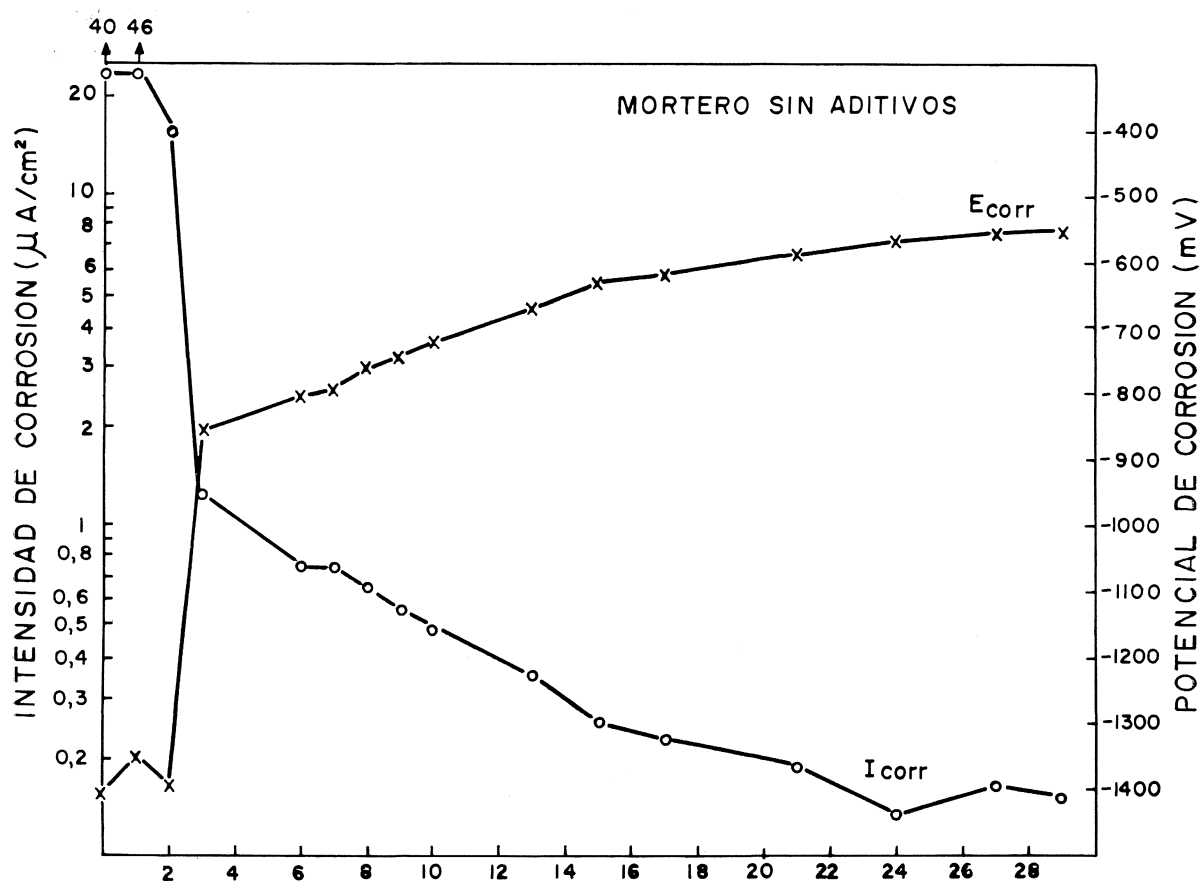


Fig. 6.—Variación tipo de la I_{corr} y del E_{corr} con el tiempo de redondos galvanizados embebidos en mortero.

En cuanto a la concordancia entre las pérdidas de peso calculadas a partir de los datos electroquímicos y las medidas por vía gravimétrica, se ha encontrado muy aceptable. Para períodos de exposición de 30 días, la pérdida de peso media en disolución, con y sin Cl^- , oscila, por ambos métodos gravimétrico y electroquímico entre 1 y 1,5 mg/cm^2 , mientras que en mortero, sin aditivo, las pérdidas son del orden de 1 a 2 mg/cm^2 y con 2 % Cl_2Ca existe mucha dispersión, estando comprendidas entre 2 y 20 mg/cm^2 .

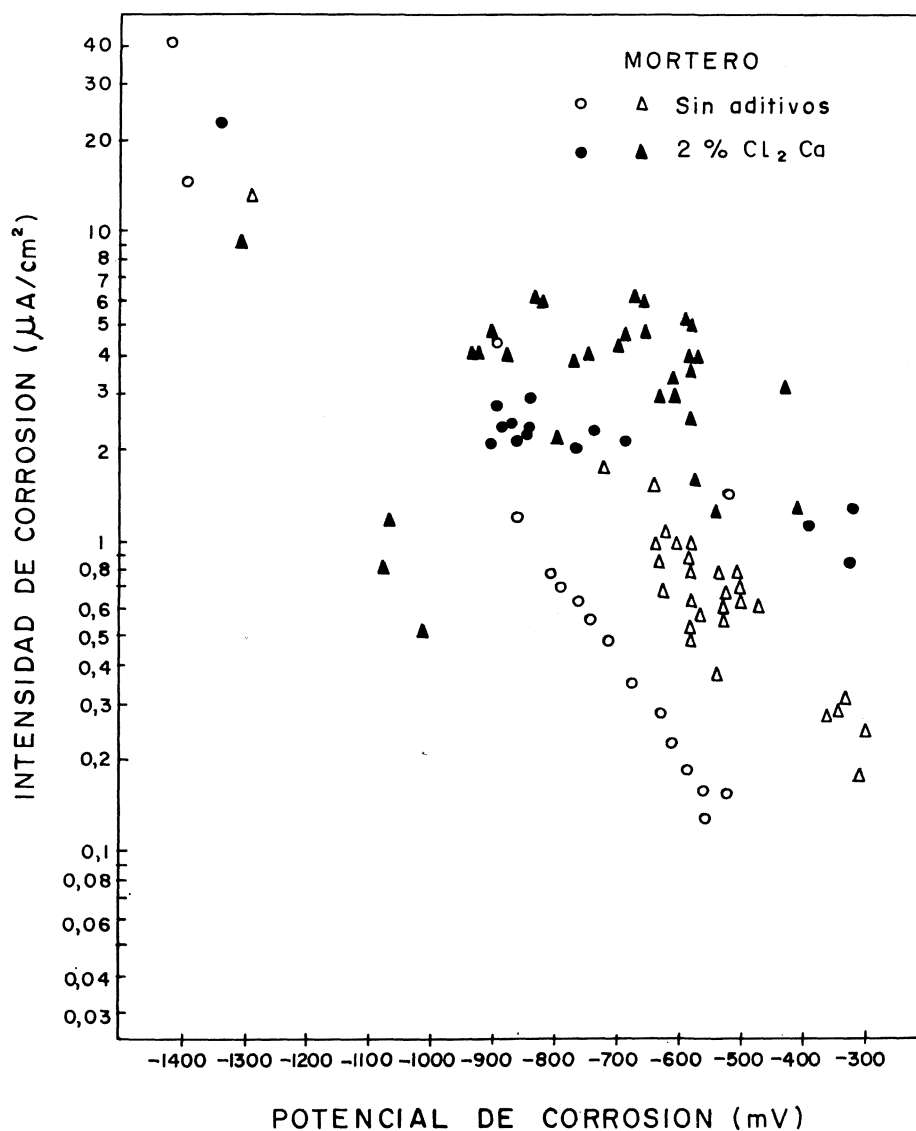


Fig. 7.— I_{corr} frente a E_{corr} de cuatro redóndos galvanizados embebidos en mortero.

En resumen, se podría decir que en mortero los resultados son mucho más erráticos y dispersos que en disolución, tanto por lo que a los valores del E_{corr} se refiere, como a los de I_{corr} ; al tiempo y frecuencia de aparición del desprendimiento de H_2 , y a la intensidad y tipo de ataque sufrido por el galvanizado.

5. DISCUSION

En el caso de la corrosión de armaduras, dada la sencillez de la medida del E_{corr} , se suele recurrir a ella con mucha frecuencia, dándole, en ocasiones, una validez cualitativa. Así, en el caso del galvanizado, se ha identificado todo salto brusco del E_{corr} desde

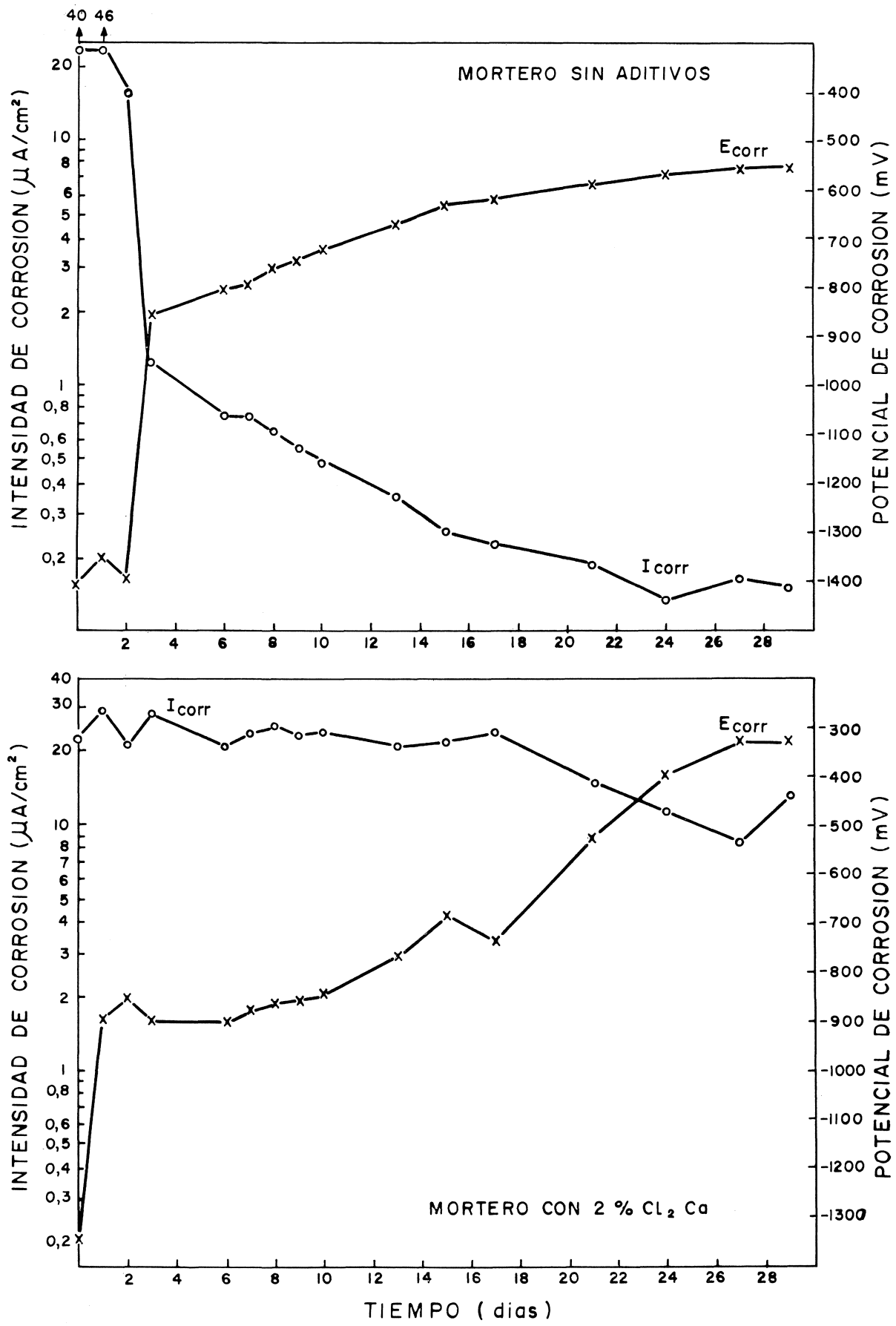


Fig. 6.—Variación tipo de la I_{corr} y del E_{corr} con el tiempo de redondos galvanizados embebidos en mortero.

En cuanto a la concordancia entre las pérdidas de peso calculadas a partir de los datos electroquímicos y las medidas por vía gravimétrica, se ha encontrado muy aceptable. Para períodos de exposición de 30 días, la pérdida de peso media en disolución, con y sin Cl^- , oscila, por ambos métodos gravimétrico y electroquímico entre 1 y 1,5 mg/cm^2 , mientras que en mortero, sin aditivo, las pérdidas son del orden de 1 a 2 mg/cm^2 y con 2 % Cl_2Ca existe mucha dispersión, estando comprendidas entre 2 y 20 mg/cm^2 .

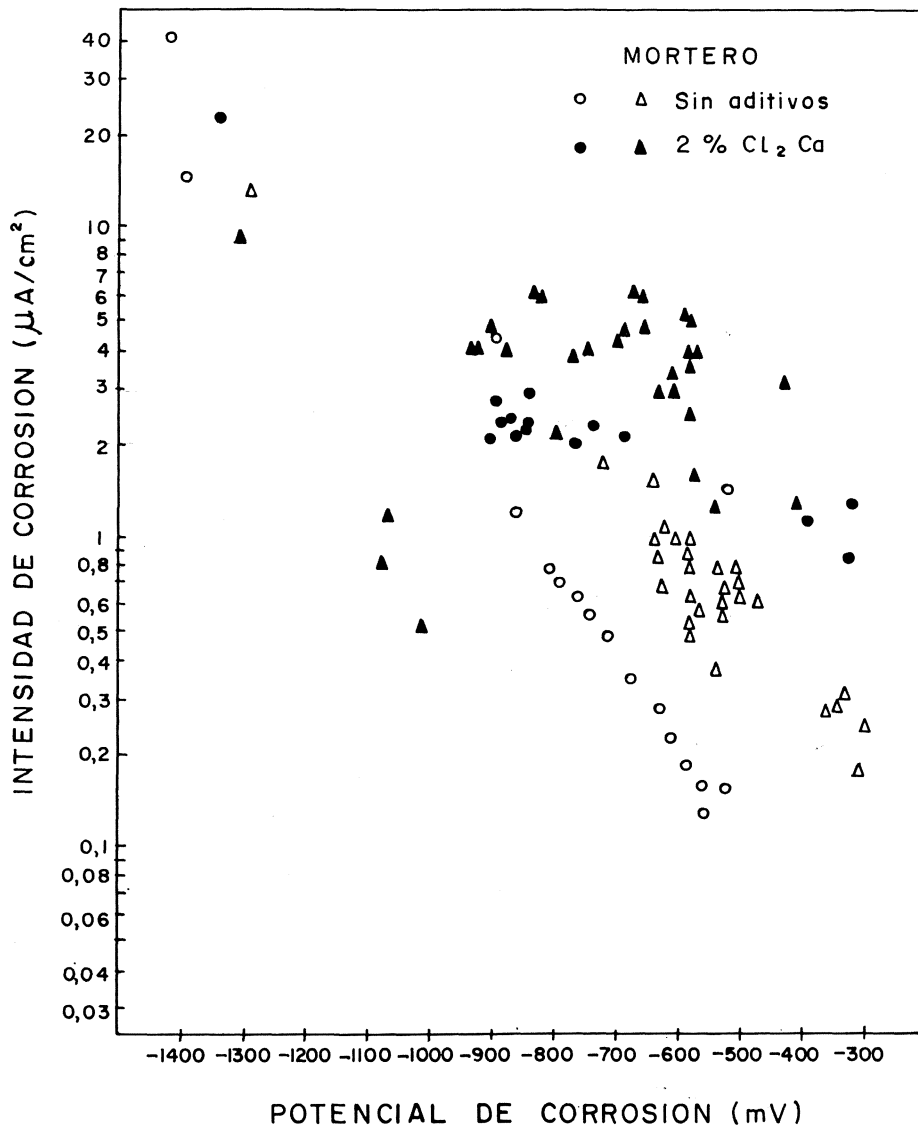


Fig. 7.— I_{corr} frente a E_{corr} de cuatro redondos galvanizados embebidos en mortero.

En resumen, se podría decir que en mortero los resultados son mucho más erráticos y dispersos que en disolución, tanto por lo que a los valores del E_{corr} se refiere, como a los de I_{corr} ; al tiempo y frecuencia de aparición del desprendimiento de H_2 , y a la intensidad y tipo de ataque sufrido por el galvanizado.

5. DISCUSION

En el caso de la corrosión de armaduras, dada la sencillez de la medida del E_{corr} , se suele recurrir a ella con mucha frecuencia, dándole, en ocasiones, una validez cualitativa. Así, en el caso del galvanizado, se ha identificado todo salto brusco del E_{corr} desde

— 1.400 mV_{ECS} hasta valores más nobles, como un indicativo de su pasivación. Los resultados expuestos en el presente trabajo evidencian lo arriesgado de tal proceder y la necesidad de recurrir a variables cinéticas cuando se pretende medir la intensidad de un ataque.

Por otra parte, los resultados de los ensayos en disolución saturada de Ca(OH)₂ se han utilizado frecuentemente para explicar lo que ocurre en el hormigón, suponiendo que el mecanismo y los productos de corrosión son idénticos en ambos medios. Pero, aunque la fase líquida contenida en los poros del hormigón es, fundamentalmente, una disolución saturada de Ca(OH)₂, la presencia en ella de otros iones a los que ya se aludió en la “Introducción”, que pueden modificar su pH hasta en una unidad, hace de ambos, dos medios químicamente diferentes. A la vez que el paulatino endurecimiento del cemento establece unas barreras físicas a la movilidad de los iones, no existentes en disolución.

En el caso del acero negro, estas diferencias sólo se reflejan en la cinética del proceso, detectándose I_{corr} más elevadas en disolución que en hormigón (11), pero los E_{corr} y el mecanismo y los productos de corrosión son similares.

No es así en el caso del acero galvanizado, que se manifiesta mucho más sensible a las diferencias químicas y físicas aludidas, cuya influencia concreta y particular con los ensayos realizados hasta el momento no ha podido ser bien delimitada. El resultado es que en ambos medios la morfología del ataque sufrido por el galvanizado es diferente (en el hormigón la corrosión es fundamentalmente localizada, mientras que en disolución es más bien generalizada). Esta distinta morfología provoca que entren en contacto con el electrolito diferentes proporciones de Fe, contenido en las diferentes aleaciones Fe-Zn intermetálicas, lo que explica que se generen unos productos de corrosión y unos E_{corr} diferentes en ambos medios.

Se manifiestan, pues, como necesarios, posteriores ensayos que permitan establecer cuál o cuáles de las características químicas y físicas del hormigón como electrolito determinan la especial morfología de ataque sufrida por el galvanizado, y hasta qué punto interviene en ella el mayor o menor espesor de la capa externa de Zn puro.

6. CONCLUSIONES

De todo lo expuesto hasta aquí se quieren destacar las siguientes conclusiones:

- 1.^a) Los resultados de los ensayos en disolución saturada de Ca(OH)₂, en el caso de armaduras galvanizadas, no son extrapolables, en ninguno de sus aspectos, a lo que ocurre cuando se introducen en hormigón dichas armaduras.
- 2.^a) De las curvas E_{corr} — tiempo registradas en armaduras galvanizadas embebidas en hormigón no se pueden extraer conclusiones de índole cinética.
- 3.^a) La medida de la R_p ha resultado ser una técnica no destructiva lo suficientemente exacta para evaluar las I_{corr} del galvanizado embebido en hormigón.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a A. J. Vázquez del Dpto. de Metalurgia no férrea del CENIM sus sugerencias y comentarios, y a los Dptos. de Corrosión y Protección del CENIM y de Química del IETCC las facilidades dadas para la realización de los ensayos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) M. POURBAIX: "Atlas of electrochemical equilibria". Pergamon Press Ltd. (1966).
- (2) F. C. PORTER: "Concrete". 8 (1976) 29.
- (3) J. D. HOLST: Scandinavian Hot-Dip Galvanizers meeting in Stockolm. Sep. 1977.
- (4) R. DUVAL y G. ARLIGUIE: "Mem. Sc. Rev. Met." 71 (1974) 11.
- (5) G. REHM y A. LAMMKE: "Betonstein-Zeitung" 36 (1970) 360.
- (6) M. BRACHET y A. RAHARINAIVO: "Mat. et Const." Rilem n.º 46 (1975) 323.
- (7) H. KAESCHE: "Archiv. Eisenhüttenwesen" 36 (1965) 911.
- (8) C. ANDRADE, A. J. VAZQUEZ y J. A. GONZALEZ: "Rev. de Metalurgia" 13, 3, (1977) 142.
- (9) L. H. EVERETT y K. W. J. TREADWAY: 8.º Congreso Int. de Galvanización en caliente. Londres. Junio 1967; pág. 265.
- (10) C. E. BIRD: "Corrosion Prev. and Control". 7 (1964) 17.
- (11) C. ANDRADE y J. A. GONZALEZ: Cuaderno de Investigación n.º 33 del I.E.T.C.C. Junio 1978.