



2º ENCUESTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

**INFLUENCIA DE ADITIVOS EN EL COMPORTAMIENTO DE LOS
PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL ACERO EN HORMIGÓN ARMADO EN
AMBIENTE MARINO**

Ricardo Venegas¹, Rosa Vera¹ y Ana María Carvajal²

¹Laboratorio de Corrosión, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Avda. Brasil 2950, Casilla 4059, Valparaíso, Chile, e-mail: rvenegast@gmail.com, rvera@ucv.cl.

²Facultad de Ingeniería, Escuela de Construcción Civil, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile, e-mail: acarvajg@puc.cl.

RESUMEN

Las reparaciones de estructuras de hormigón armado en ambientes marinos cobran un alto costo en comparación con la prevención que se puede realizar en ellas. Es por ello que el presente trabajo busca caracterizar los productos de corrosión formados en el acero embebido en hormigón, bajo la influencia de dos aditivos (Nitrito de calcio y Microsilice) en presencia de un alto contenido de iones cloruro y determinar si estos ejercen o no una barrera que retrase el fenómeno de corrosión del acero. Para el logro del objetivo se contaminaron tres muestras de hormigón con una solución de NaCl 4,27M por un período de 5 ciclos húmedo/seco de 48hrs. cada ciclo. Posteriormente se extrae el acero del hormigón y se analiza el producto de corrosión por medio de difracción de rayos X (DRX) y por microscopía óptica. Por otro lado, se cuantificaron los iones cloruros y el pH en la interfase acero-hormigón a partir del polvo de cemento.

Para corroborar los datos obtenidos y ver el comportamiento de estas películas de óxidos se realizaron curvas de polarización en las soluciones del polvo de cemento de la interfase, utilizando como electrodo de trabajo el acero extraído de las probetas y contraponiéndolas con el comportamiento de aceros nuevos en esas mismas soluciones.

Palabras Claves: corrosión, hormigón armado, acero al carbono, cloruro, polarización.

1. INTRODUCCIÓN

La durabilidad de las estructuras de hormigón se ve afectada directamente por la difusión de iones cloruro a través de los poros que se forman al fraguar el cemento, estos iones cloruro actúan sobre la capa homogénea y pasiva de óxidos formada en la superficie del acero provocando bajos potenciales de corrosión [1]. Para evitar gastos excesivos en reparaciones se han llevado a cabo diferentes estudios que permiten una prevención segura y eficiente de menor costo, logrando una vida útil mayor para las estructuras. Estos



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

métodos de prevención involucran inhibidores directos de la corrosión por acción química tales como Aminas, Monofluorofosfatos, Nitrito de Calcio, entre otros [2]. Por otro lado también se han estudiado recubrimientos o aditivos en el hormigón capaces de reducir el tamaño de poro, cortar la interconectividad de ellos o simplemente sellarlos en el caso de estar sumergidos en ambientes agresivos, entre ellos se tienen las pinturas epóxicas, el microsílíce y hoy en día el nanosílíce [3].

Los productos de corrosión formados en presencia de inhibidores químicos poseen una composición más homogénea y compacta que aquellos que se forman sin aditivos, en el caso del Nitrito de Calcio, su efecto oxidante permite obtener una película homogénea de óxido sobre el acero, el cual recibe el nombre de Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [4], por otro lado el Microsílíce no es capaz de interactuar químicamente con el acero, sólo actúa como barrera física, pudiendo no ser siempre efectiva [5].

De acuerdo al producto de corrosión obtenido y su caracterización por técnicas de DRX, y microscopía óptica [6] se puede establecer el efecto de los inhibidores químicos, complementándose con medidas electroquímicas del comportamiento del acero en las soluciones del polvo de cemento obtenido de la interfase acero-hormigón a través de un estudio potencioestático [7].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de probetas

Se prepararon tres probetas cuadradas de hormigón armado con cemento Pórtland Puzolánico de dimensiones 15x15x15cm, con una relación a/c de 0,55. La primera se prepara libre de aditivos (SI), la segunda lleva microsílíce (MS) y la tercera Nitrito de Calcio (N). Se utilizó Acero del tipo A44-28H, de 8mm de diámetro, disponiéndose 4 aceros por probeta a una distancia de 3,5cm desde la cara exterior hacia el centro.

Estas probetas han sido contaminadas con iones cloruro a través de 5 ciclos húmedo-seco de 48 horas cada uno en una solución 4,27M de NaCl.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

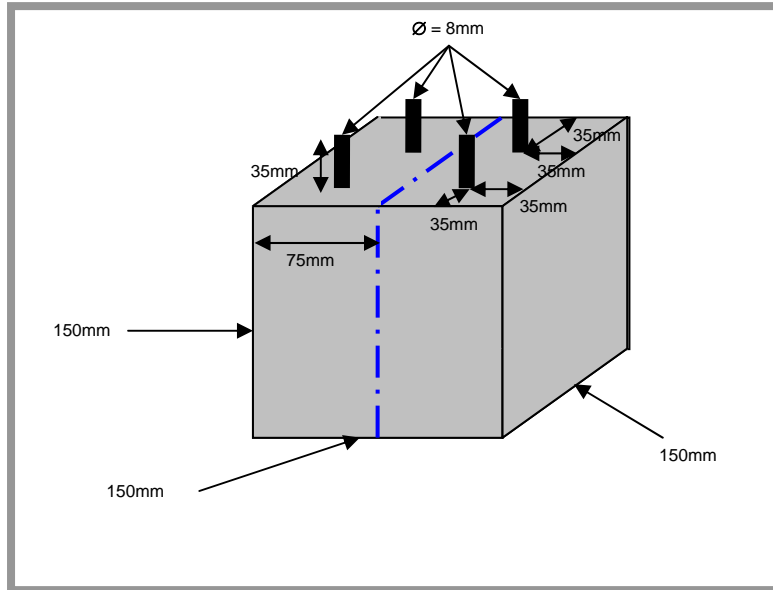


Figura 1. Esquema del diseño de las probetas.

2.2 Caracterización de la interfase Acero–hormigón y del producto de corrosión.

Una vez cumplidos los ciclos de humectación y secado se procede a extraer el acero del interior de las probetas y a caracterizar la interfase acero–hormigón a través de la medida de pH y cuantificación de cloruros por un método analítico modificado, que permite conocer la concentración exacta de iones cloruros libres en el polvo de cemento obtenido del hormigón. Este método consiste en tomar el polvo de cemento de la interfase acero–hormigón y solubilizarlo en agua desionizada, luego de 24 horas, se filtra la solución y se procede a medir el pH y cuantificar iones cloruros por el método de Mohr.

Conocidas las condiciones de esta interfase, se procedió a caracterizar el producto de corrosión formado sobre los aceros de las distintas muestras a través de difracción de rayos X con un difractómetro de rayos–X X'PERT PRO de PANalytical, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y un monocromador de grafito pirolítico. La potencia del equipo fue de 40mA y 40kV, en haz razante utilizando un ángulo incidente de 1 grado y un filtro de níquel. Al mismo tiempo se tomaron muestras de aceros con producto de corrosión que fueron llevadas a un microscopio óptico en donde se estudió la homogeneidad de estas películas de óxidos y se determinó el tipo de ataque del ión cloruro sobre el acero.

2.3 Comportamiento electroquímico del acero en las soluciones de la interfase acero–hormigón.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Para estudiar el comportamiento del acero en la interfase se realizaron curvas de polarización anódicas en presencia de oxígeno con el acero extraído de las probetas de hormigón y a la vez se compara su comportamiento con aceros nuevos sumergidos en las mismas soluciones de la interfase. Para ello se utilizó un potencióstato marca GSEC V2.0, con el cual se realiza un barrido de potencial registrando la respuesta del metal en densidad de corriente. La celda en la cual se lleva a cabo este estudio electroquímico consta con un electrodo de referencia de Calomel saturado, un contraelectrodo de alambre de platino, el electrodo de trabajo es el acero con producto de corrosión o desnudo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

De acuerdo a los datos obtenidos con la cuantificación de cloruros y medida de pH en la interfase acero-hormigón, se puede ver en la Tabla 1 que para las tres probetas la difusión de iones cloruro hacia el interior de la estructura ha sido bastante similar. El contenido de iones cloruro en ellas oscila entre 2,30% y 2,70% de iones cloruro por masa de cemento, cantidad suficiente para provocar un daño severo en la estructura y su consecuente agrietamiento debido a los productos de corrosión formados.

A primera vista, el efecto del microsílíce como compactador del cemento no tiene efecto a nivel de iones cloruros, pues estos han ingresado por succión capilar al disminuir el tamaño de poro, de igual forma que si no existiera este aditivo [8].

Como se aprecia se mantiene un pH alcalino en la interfase, según estudios anteriores [9], un pH de estos valores (pH sobre 8) permite la pasivación del acero en ese medio, pero el exceso de contenido de iones cloruro presentes en este punto es capaz de romper la película de óxidos provocando picaduras que disminuyen el potencial de corrosión a valores muy bajos [10], comportamiento que se entrega en el punto correspondiente al análisis electroquímico.

Tabla 1. pH y contenido de cloruros en la interfase acero-hormigón.

Probeta	pH	% Cloruro / cemento
SI (sin inhibidor)	11,4	2,30
MS (con microsílíce)	11,6	2,71
N (con nitrito de calcio)	12,1	2,70



2º ENCUESTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

La caracterización, vía DRX, del producto de corrosión formado sobre el acero durante los ensayos de ataque acelerado permitió conocer los diferentes tipos de óxidos presentes en las muestras. De esta forma se puede observar en la Figura 2 el difractograma de rayos X para los productos de corrosión formados en la probeta con microsílíce, los cuales corresponden en gran cantidad a Magnetita (Fe_3O_4).

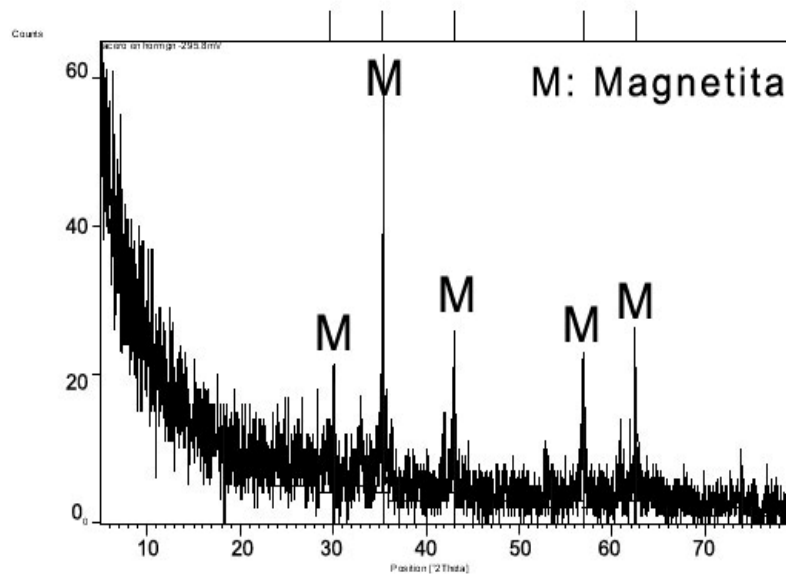


Figura 2. Difractograma de rayos X de los productos de corrosión de acero en presencia de microsílíce.

El acero expuesto en la probeta libre de aditivos presenta un difractograma muy similar al de la probeta con microsílíce, es por ello que sólo se muestra el gráfico de torta con los diferentes porcentajes de productos de corrosión encontrados en su superficie (Fig. 3). Estos productos son mayoritariamente Magnetita y otros óxidos con diferentes estequiometrías.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

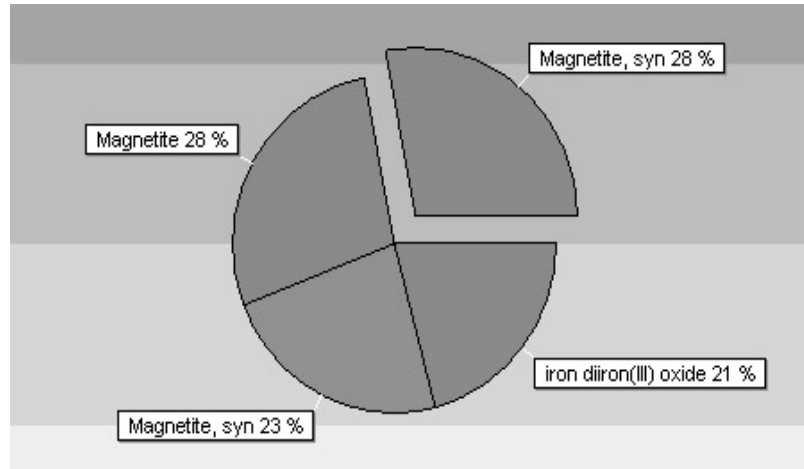


Figura 3. Composición de los productos de corrosión del acero embebido en hormigón libre de aditivos.

En cambio, el difractograma de rayos X realizado para el acero expuesto en una probeta de hormigón con Nitrito de Calcio (Fig. 4) revela la formación Magnetita, pero a la vez se forma un producto de corrosión diferente, llamado Maghemita, la cual corresponde al óxido de hierro (III) del tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este compuesto sería el responsable de la pasivación del acero en medios altamente agresivos como lo es la interfase contaminada con iones cloruros. Se ha encontrado en literatura que la formación de este tipo de óxido gracias al uso de Nitrito de calcio como inhibidor de la corrosión permite elevar el valor crítico de iones cloruros en el interior de la estructura [11].



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

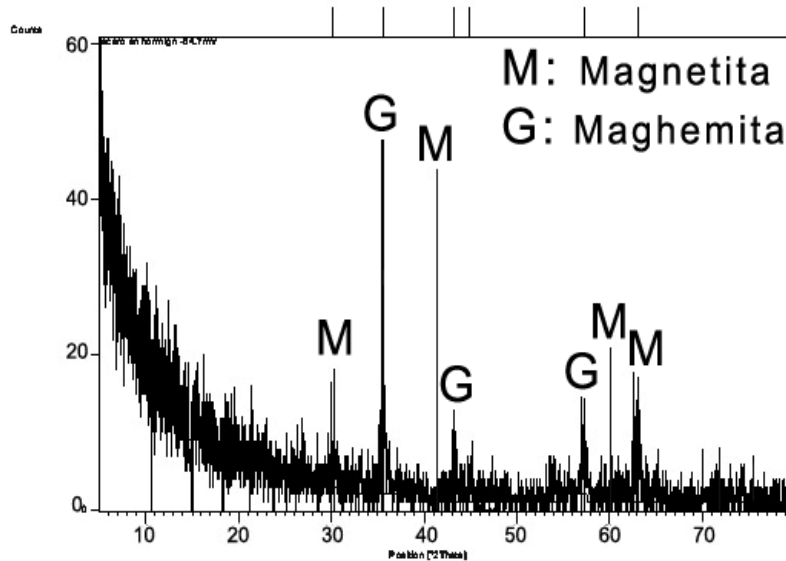


Figura 4. Difractograma de rayos X de los productos de corrosión de acero en presencia de nitrito de calcio.

Este tipo de óxido se forma de acuerdo a la siguiente reacción [4]:



En estas condiciones el Nitrito de calcio se reduce a NO (monóxido de nitrógeno) y el Fe^{2+} disuelto por efecto del ión cloruro, se oxida rápidamente para formar la Maghemita, que tiene la particularidad de ser compacta y de gran espesor, muy resistente al ataque de iones cloruro. De acuerdo a los datos obtenidos, la maghemita abarca un 45% de la superficie del acero, mientras que el resto lo componen la magnetita (Fe_3O_4), wuestita (FeO) y goetita $\alpha\text{-FeOOH}$ (Fig. 5).



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

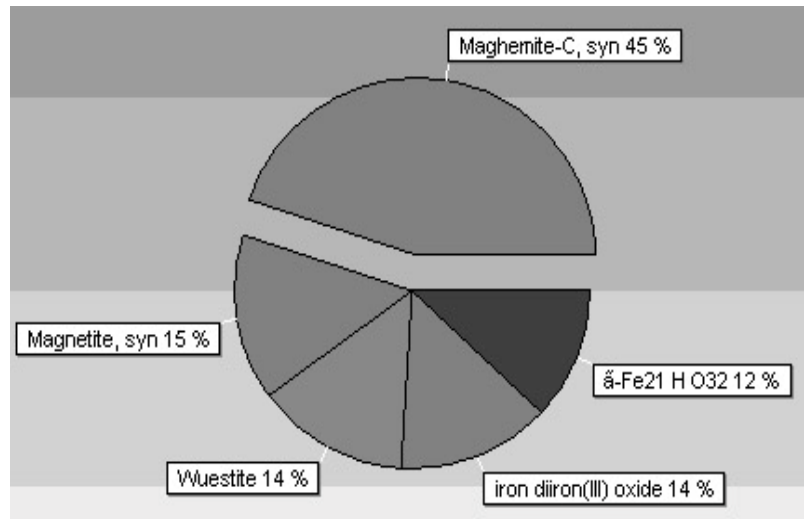


Figura 5. Composición del producto de corrosión del acero embebido en hormigón con nitrito de calcio.

Las observaciones por Microscopía Óptica, permitieron corroborar lo que se informa a través del DRX. Ambas fotografías muestran el espesor del producto de corrosión por sobre el acero revelado, en la primera fotografía correspondiente a un corte de acero embebido en una probeta libre de aditivos (Fig. 6), se aprecia un producto de corrosión con un pequeño espesor de película, por otra parte (Fig. 7) el acero embebido en el hormigón con nitrito de calcio presenta un mayor espesor y una mejor compactación a pesar de observarse un incremento en el ataque.

Esto se debe al hecho de que cuando comienza a producirse una picadura sobre el acero, inmediatamente el nitrito de calcio circundante al acero actúa sobre la picadura, provocando la pasivación del acero nuevamente.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

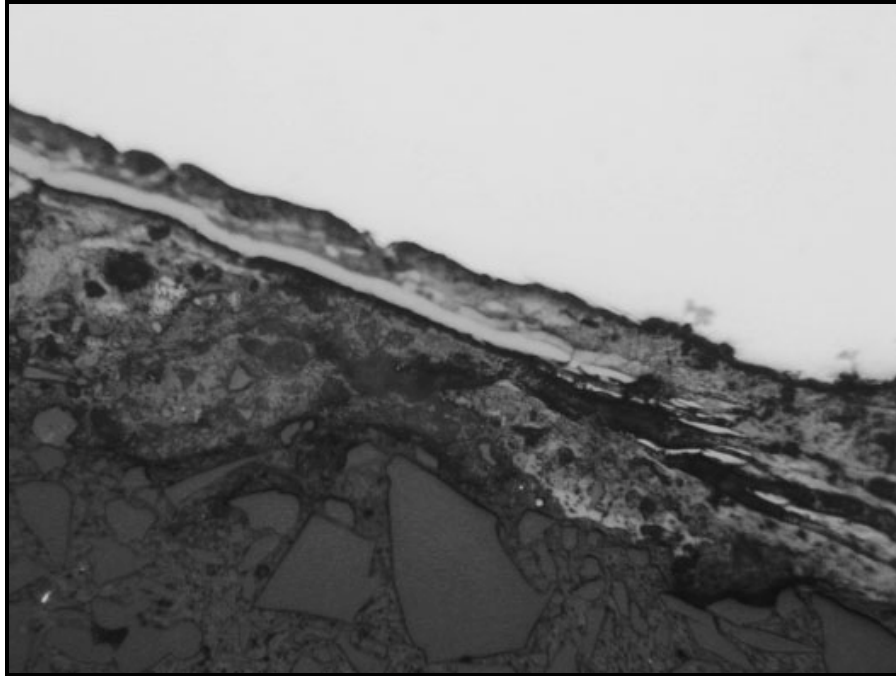
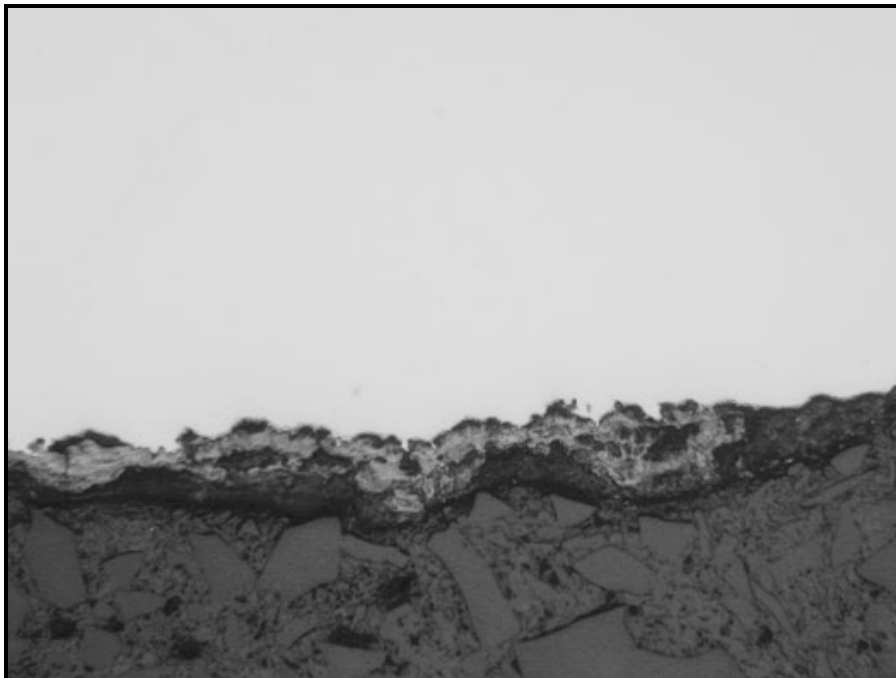


Figura 6. Microscopía óptica del corte de acero oxidado en ausencia de inhibidor, (x100).





**2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.**

Figura 7. Microscopía óptica del corte de acero oxidado en presencia de nitrito de calcio, (x100).

Con respecto al estudio electroquímico, el primer ensayo se realizó con aceros nuevos sumergidos en las soluciones de los extractos de polvo de cemento respectivos.

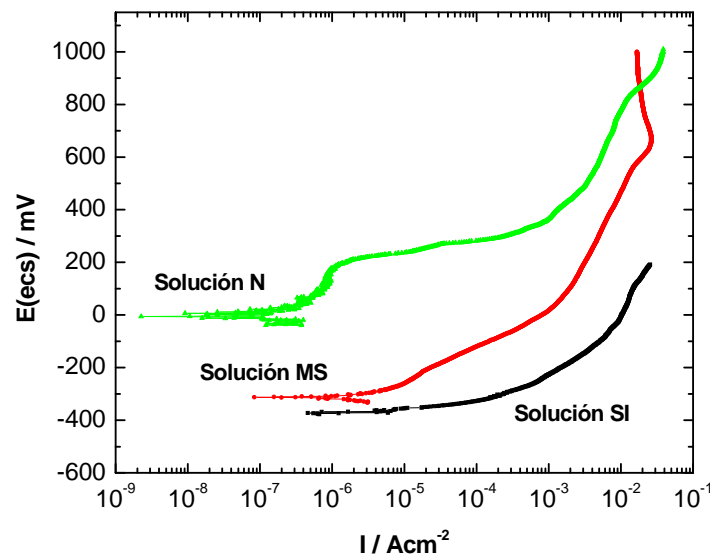


Figura 8. Curvas de polarización anódicas en presencia de oxígeno con aceros nuevos sumergidos en las soluciones del polvo de cemento.

En la Figura 8 se puede observar que tanto el acero en la solución obtenida del polvo de cemento sin aditivos (SI), como el acero en la solución obtenida del polvo de cemento con microsilíce (MS), presentan el comportamiento esperado para un acero nuevo en un medio altamente agresivo (concentración de iones cloruros por masa de cemento es de 2,30% y 2,71% respectivamente), presentando potenciales de corrosión activos, inferiores a -300mV (Tabla 2). Pero en el caso del acero en solución del polvo de cemento con Nitrito de calcio (N), el comportamiento es diferente, de acuerdo a la curva de polarización, presenta un potencial de corrosión de -7,6mV y una tendencia a formar una película pasiva de óxido alrededor de 100mV, con una densidad de corriente anódica o de disolución del orden de 10^{-7} A/cm² (Tabla 3). Todos estos datos corroboran el efecto de inhibidor del nitrito de calcio en el interior del hormigón.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Tabla 2. Potencial de Corrosión de los aceros nuevos en las respectivas soluciones

Tipo de Solución	Ec (ecs) / mV
SI	-372
MS	-313
N	-7,6

Tabla 3. Corrientes anódicas a potencial constante para los aceros nuevos en las respectivas soluciones.

A potencial Constante (100mV)	SI	MS	N
Corriente Anódica (A/cm ²)	1,5x10 ⁻²	1,9x10 ⁻³	6,6x10 ⁻⁷

El pequeño hombro que se observa en la Figura 8 para la curva de polarización en solución con nitrito de calcio (N), en donde los potenciales aumentan pero no así la densidad de corriente, se debe al carácter reductor del nitrito de calcio, dando lugar a la formación homogénea de la capa de óxido y de esa forma deteniendo o retrasando el ataque de los iones cloruro. Es por esto que es necesario predecir el tiempo de vida que se le quiere dar a la estructura para calcular la cantidad necesaria de inhibidor que se debe agregar al momento de preparar la mezcla de cemento.

Los resultados para estudiar el comportamiento del acero con producto de corrosión en su propio medio a través de curvas de polarización en las soluciones con extractos del polvo de cemento en las interfases acero/hormigón, permiten determinar que los productos de corrosión formados en la superficie del acero embebido en hormigón sin aditivos (SI) son similares a los productos de corrosión formados en la superficie del acero en hormigón con microsilíce (MS). De hecho, gracias al difractograma de rayos X (Fig. 2) se conoce que para ambos el principal óxido formado es la Magnetita, de ahí el comportamiento similar que muestran ambas curvas (Fig. 9).



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

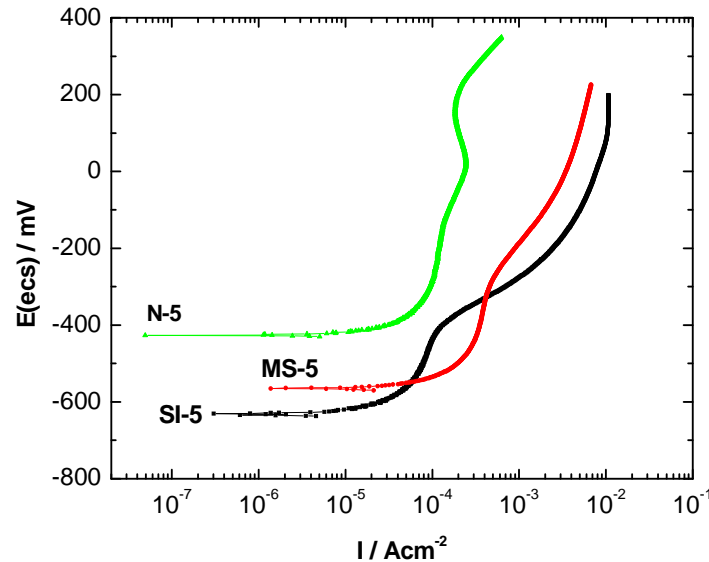


Figura 9. Curvas de polarización anódicas en presencia de oxígeno con aceros corroídos sumergidos en las soluciones del polvo de cemento.

Con respecto a los potenciales de corrosión, es evidente que cuando existe producto de corrosión, estos potenciales son más negativos debido al daño alcanzado en el acero a través de picaduras por acción de los iones cloruros (el contenido de iones cloruros es el mismo que en el ensayo anterior, son las mismas soluciones con el extracto del polvo de cemento de la interfase acero/hormigón). La Tabla 4 muestra que aún así la diferencia de potencial de corrosión entre los aceros con producto de corrosión sin inhibidor (SI) y Microsilíce (MS) con respecto al acero con producto de corrosión con Nitrito de calcio (N) supera los 100mV de diferencia. De igual forma las densidades de corrientes anódicas a potencial constante (-140mV) son mayores en una década para el acero Sin inhibidor y el microsilíce que para el Nitrito de calcio (10^{-4} A/cm²).

Tabla 4. Potencial de Corrosión de los aceros con producto de corrosión en las respectivas soluciones.

Tipo de Solución	Ec (ecs) / mV
SI	-631
MS	-565
N	-427

Tabla 5. Corrientes anódicas a potencial constante para los aceros con productos de corrosión en las respectivas soluciones.

A potencial Constante (-140 mV)	SI	MS	N
Corriente Anódica (A/cm ²)	$4,0 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-4}$



2º ENCUESTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

Estos datos permiten afirmar que los productos de corrosión formados sobre el acero en presencia de nitrito de calcio son mucho más resistentes a un medio agresivo como el hormigón contaminado con iones cloruros. En concordancia con las fotografías ópticas, la película de óxidos es de mayor espesor, lo cual retarda el ataque por picaduras. Cabe señalar que lo esperable en la curva de polarización para el acero con producto de corrosión en presencia de nitrito de calcio, era observar corrientes de pasivación y un potencial de picado, pero el alto contenido de iones cloruro sólo provocó la disolución del metal, evidenciándose el efecto del nitrito de calcio en el mayor potencial de corrosión alcanzado.

4. CONCLUSIÓN

Con los resultados obtenidos se puede concluir que los productos de corrosión sobre el acero en hormigón sin aditivo y con microsilíce son los mismos, encontrándose en mayor cantidad la Magnetita, por lo tanto el microsilíce no tiene efecto protector contra el ataque de iones cloruros en medios altamente agresivos.

Por otro lado los productos de corrosión formados sobre el acero en presencia de nitrito de calcio en la mezcla del hormigón, principalmente Magnetita, presentan una homogeneidad y compactación mayor que los que se forman en ausencia de él. Además le otorgan al acero una mayor protección contra el ataque de concentraciones elevadas de iones cloruros, aumentando los potenciales de corrosión a zonas de menor riesgo de daño.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

REFERENCIAS

1. Aveldaño, R.R., Bessone, J.B., Ortega, N.F., Jornada SAM/CONAMET/SIMPOSIO Materia 2003.
2. Söylev, T.A., Richardson, M.G., Construction and Building Materials, 22 (2008) 609-622.



2º ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN
Asociación Chilena de Corrosión. ACHCORR-2008.

3. Villarroel, M., Vera, R., Carvajal, A.M., Vera, E., Ortiz, C., Materials Chemistry and Physics, (2008) en prensa.
4. Reffass, M., Sabot, R., Jeannin, M., Berziou, C., Refait, Ph., Electrochimica Acta, 52 (2007) 7599-7606.
5. Videm, K., Corrosion Science, 49 (2007) 1702-1717.
6. Koleva, D.A., Hu, J., Fraaij, A.L.A., Stroeven, P., Boshkov, N., de Wit, J.H.W., Corrosion Science, 48 (2006) 4001-4019.
7. Pradhan, B., Bhattacharjee, B., Corrosión Science, 49 (2007) 3935-3952.
8. Carvajal, A.M., Venegas, R., Vera, R., Revista de la Construcción, en prensa (2008).
9. CYTED, Manual de Inspección, evaluación y diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado, 2º ed. Trocónis O., Romero A., Andrade C., Helene P. y Díaz I., España, 1998, pág 20, 42-44.
10. Medeiros, MHF., Helene P., Constr. Build Mater (2008). En referato.
11. Rosenberg, A.M., Gaidis, J.M., Kossivas, T.G., Previte R.W., Chloride corrosion of steel in concrete, In: Tonini, D.E., Dean Jr., S.W., editors, ASTM STP, 629, (1977).