INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE ACERO EN HORMIGÓN ARMADO EN AMBIENTE MARINO

Ricardo Venegas [1], Rosa Vera [1], Ana María Carvajal [2], María Villarroel[1] y Paula Rojas [3]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 603-607

INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN DE ACERO EN HORMIGÓN ARMADO EN AMBIENTE MARINO

Ricardo Venegas [1], Rosa Vera [1], Ana María Carvajal [2], María Villarroel[1] y Paula Rojas [3]*

1: Instituto de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Av. Brasil 2950, Casilla 4059. Valparaíso, Chile.
2: Facultad de Ingeniería, Escuela de Construcción Civil, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860. Macúl, Santiago, Chile.
3: Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Av. Los Carrera 1567. Quilpue, Chile.

** E-mail: rvera@ucv.cl*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de microsílice y nitrito de calcio como inhibidores de la corrosión de acero en hormigón armado. Para llevar a cabo el estudio se utilizaron probetas de hormigón sin aditivos y con aditivos con una relación a/c de 0,55. Las muestras fueron expuestas a un ataque acelerado de cloruro sumergiéndolas en una solución 4,27M de NaCl por ciclos húmedo/seco de 48 horas cada uno. El estado del acero se evaluó en función del potencial de corrosión (E_c) y por medio de curvas de polarización anódicas aireadas (CP), las que fueron realizadas en soluciones preparadas a partir de los polvos de hormigón obtenidos de la interfase acero/hormigón. La morfología del ataque por corrosión fue observada en un microscopio óptico y el producto de corrosión se identificó por difracción de rayos-X (DRX). Además, se determina el pH y el contenido de cloruros libres en el polvo de hormigón de la interfase. Los resultados muestran que los potenciales de corrosión del acero evaluados a través del tiempo y las curvas de polarización anódicas confirman la efectividad del nitrito de calcio como inhibidor de la corrosión de acero en hormigón en ambientes altamente agresivos (sobre el 2% de cloruros por masa de cemento) en comparación con el uso de microsílice.

Palabras Claves: corrosión, acero, hormigón armado, cloruro, medidas electroquímicas.

Abstract

The present study analyses the behavior of silica fume and calcium nitrite as steel corrosion inhibitors in reinforced concrete. In order to conduct the study, specimens of concrete with w/c of 0.55 with and without additives were used. The specimens were exposed to an accelerated chloride attack by partially immersing them in a 4.27 M NaCl solution through wet/dry cycles of 48 hours each. The steel behavior was evaluated in terms of corrosion potential (Ec) and through aerated anodic polarization curves (PC). They were performed in solutions obtained from the concrete dust that was extracted from the steel/concrete interface. The corrosion attack morphology was observed by optical microscope and the corrosion product was identified through X-ray diffraction (DRX). In addition, the pH and chloride content in dust-free concrete interface was determined. The results show that steel corrosion potential evaluated over time and the anodic polarization curves can confirm that even in highly aggressive environments (about 2% of chlorides/mass cement) the effectiveness of calcium nitrite compared with the use of silica fume as corrosion inhibitor steel in concrete.

Keywords: corrosion, carbon steel, reinforced concrete, chloride, electrochemical measures.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión en el interior del hormigón armado suele verse incrementada por varios factores, entre ellos la dosificación del cemento, tipo de cemento, agregados o la presencia de agentes agresivos como los iones cloruros en su interior. Estos iones cloruros son incorporados por succión capilar y llegan a la armadura a través de los poros interconectados que se forman al fraguar el cemento [1].

Es por esto que se hace necesario investigar la acción de inhibidores [2] que sean capaces de retener el ingreso de agentes agresivos a las

estructuras o incluir en la composición del hormigón algún inhibidor del tipo químico que permita reforzar la capa pasivante de óxidos que se forma sobre el acero. Estudios anteriores han intentado demostrar que el uso de microsílice como retardante de la corrosión es efectivo, su mecanismo se basa en la reducción del diámetro de poro alcanzado en el hormigón y la interconectividad de estos, con lo que la armadura quedaría más protegida [3].

Por otra parte, existen investigaciones que aseguran que para alcanzar mayor efectividad de protección contra la corrosión, es necesario incorporar un agente químico inhibidor de la corrosión como el Nitrito de Calcio [4], cuya presencia permite la formación de una película pasiva rica en maghemita [5], un óxido bastante adherente que puede preservar a la armadura de acero en potenciales de corrosión con bajo riesgo de daño.

Existen tres zonas de riesgo definidas de acuerdo al potencial alcanzado por la armadura en el interior del hormigón expuesta al ataque por cloruros [6-7]. La primera zona de riesgo se ubica entre 0mV y -300mV v/s $Cu/CuSO_4$, con un 5% de riesgo de corrosión, luego se encuentra la segunda zona que va desde los -300mV hasta -450mV, en esta zona, la armadura presenta un 50% de riesgo de corrosión, y la tercera zona va desde -450mV hacia valores negativos, zona bastante crítica donde el porcentaje de riesgo de corrosión alcanza el 95%.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon tres tipos de probetas de hormigón armado con una relación agua/cemento de 0,55 y acero A44-28H de 8mm de diámetro. La probeta libre de inhibidores (SI) se utiliza como referencia para evaluar el efecto de los aditivos microsílice (MS) y nitrito de calcio (N). De cada tipo de muestra se analizan 3 probetas y los resultados presentados en este trabajo corresponden al promedio de las medidas.

Las probetas se someten a un ataque acelerado de cloruros en una solución 4,27M por ciclos húmedo-seco de 48 horas cada uno, completando 5 ciclos al finalizar el ensayo.

Se realizaron medidas diarias del potencial de corrosión de los aceros embebidos en el hormigón utilizando un milivoltímetro de alta impedancia PIONER 10 y un electrodo de referencia de $Cu/CuSO_{4(sat)}$.

Para realizar las curvas de polarización aireadas, se tomaron muestras de hormigón en la interfase hormigón/acero [8], las cuales fueron tratadas con agua desionizada para solubilizar los iones presentes en el hormigón. El pH de las soluciones se midió con un peachímetro CORNING SHCOLAR 425 que consta de un electrodo de membrana de vidrio calibrado entre pH 7 y pH 10 con una pendiente del 92%. Para la determinación del contenido de cloruros en el hormigón, las soluciones se filtran con papel filtro WHATMAN CAT Nº 1005-110, y luego se valoran con $AgNO_3$ (nitrato de plata) 0,1M en presencia de K_2CrO_4 (cromato de potasio) como indicador.

Las curvas de polarización en presencia de oxígeno se obtienen con un potenciostato marca GSEC V2.0 y un sistema convencional formado por el electrodo de trabajo que corresponde a la probeta de acero A44-28H, el electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de alambre de platino. El medio empleado es la solución rica en cloruros obtenida de la disolución del polvo de hormigón.

El análisis de la película de óxidos formada sobre el acero, se realiza por medio de difracción de rayos-X, con un difractómetro de rayos–X X´PERT PRO de PANalytical, con radiación CuKα 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.

La morfología del producto de corrosión formado y el aspecto superficial del ataque por corrosión se observó en un microscopio óptico Leica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Potencial de corrosión a circuito abierto.

En la Figura 1 se presenta el potencial de corrosión (Ec) en función del tiempo, donde se observa que una vez terminados los cinco ciclos de ensayo, el Ec para la muestra con nitrito de calcio se encuentra entre -100mV y -200mV v/s $Cu/CuSO_{4(sat)}$, ubicándose en una zona de menor riesgo de deterioro para el metal. En cambio, para la muestra sin inhibidor y aquella con microsílice, los Ec se localizan en la zona con mayor riesgo de corrosión entre -500mV y -600mV. Los resultados corroboran el comportamiento inhibitorio del nitrito de calcio.

Al observar las tendencias de las curvas de potenciales, en los primeros días la probeta con nitrito de calcio da claros indicios de la formación de una película de óxidos pasiva debido al aumento del potencial de corrosión en el tiempo, en cambio

las probetas con microsílice y sin aditivo a los dos días comienzan a experimentar un notable descenso del potencial de corrosión hacia zonas de riesgo, curva típica de un material activo.

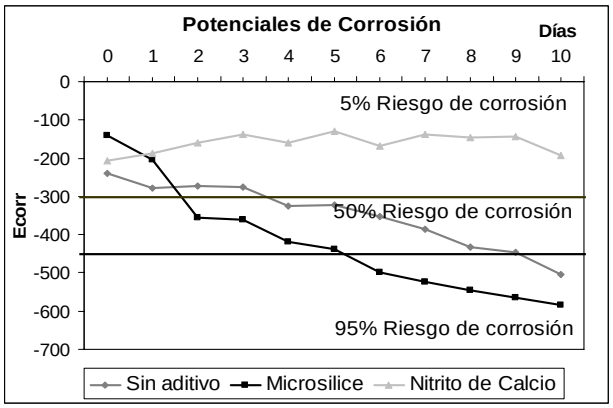


Figura 1. Potencial de corrosión en función del tiempo de ensayo.

3.2 Análisis del producto de corrosión por DRX.

En la Figura 2 se muestra la difracción de rayos X obtenida para el producto de corrosión de la muestra que contenía nitrito de calcio, los peaks señalados n 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 [4,5,9,10] (Fig. 3).

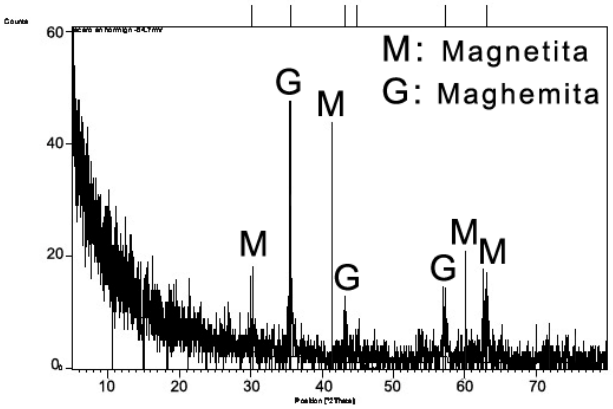


Figura 2. Difractograma de rayos X de los productos de corrosión de acero en presencia de nitrito de calcio.

En las Figuras 3 y 4 se muestra un aspecto en corte del acero corroído una vez finalizado el ensayo de corrosión por 10 días, para la muestra en presencia de nitrito de calcio (mayoritariamente maghemita (γ-Fe_2O_3)), y en ausencia de inhibidor, respectivamente.

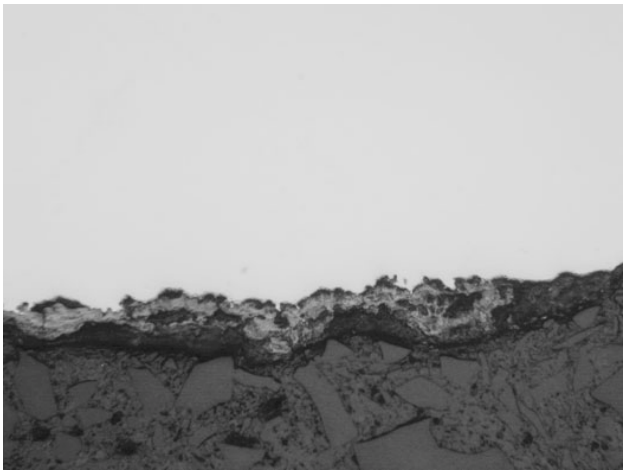


Figura 3. Microscopía óptica del corte de acero oxidado en presencia de nitrito de calcio, (x100).

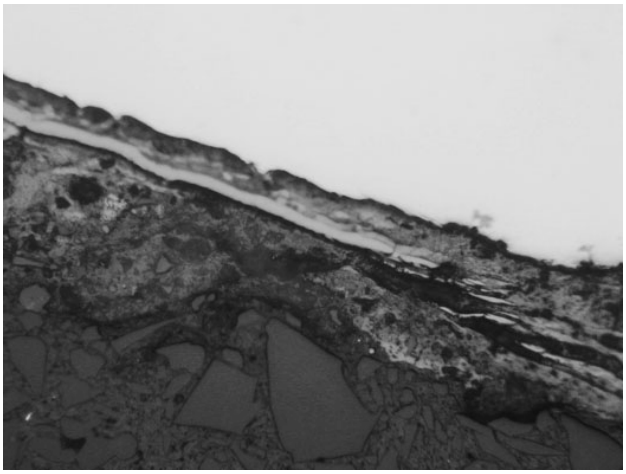


Figura 4. Microscopía óptica del corte de acero oxidado en ausencia de inhibidor, (x100).

En ambas figuras se observa el espesor del producto de corrosión por sobre el acero revelado. Para el acero embebido en la muestra de hormigón sin inhibidor el espesor de la película es mayor que cuando el acero se encuentra en presencia de nitrito de calcio, corroborando el efecto inhibidor del nitrito en el proceso de corrosión del acero.

3.3 Determinación del pH y contenido de cloruro en el polvo de hormigón.

Con respecto al contenido de cloruros libres (Tabla 1), las muestras después de cinco ciclos de ensayo presentan un valor de cloruros por masa de cemento que oscila entre 1,9% a 2,7%. Diversos autores [11] han informado que el ingreso de cloruros es capaz de romper la pasividad del acero en cantidades mínimas, por lo que las probetas estudiadas deberían presentar aceros completamente deteriorados o en estado activo. Sin embargo, la medida de potenciales mostrada en la Figura 1 muestra que la probeta con nitrito de calcio se encuentra en la zona de menor riesgo de corrosión, es decir, la armadura se encuentra protegida, no así para la muestra sin inhibidor y con microsílice.

Tabla 1. Contenido de cloruros y pH de las soluciones resultantes de los polvos de cemento.

Probeta a los cinco ciclos	*pH*	*% Cl-/Cem*
Sin Inhibidor (SI-5)	11,42	2,41
Microsílice (MS-5)	11,43	1,94
Nitrito de Calcio (N-5)	12,00	2,70

Por otra parte, los valores de pH (Tabla 1) corroboran la ausencia del proceso de carbonatación en la zona de hormigón cercana a la armadura para todas las muestras. Este fenómeno incide directamente en la despasivación del acero producto del descenso de la alcalinidad en el interior del hormigón. Por tanto, es de esperar que las altas concentraciones de iones cloruro en el hormigón cercano al acero, sean las responsables de la corrosión experimentada por el acero en las probetas sin inhibidor y con microsílice debido a la difusión de cloruros por succión capilar.

Según estudios anteriores [2], la presencia de microsílice permitiría mantener la pasividad del acero en el hormigón. No obstante, de acuerdo a los resultados obtenidos en un primer momento, el ingreso de iones cloruros se vería acelerado debido al pequeño diámetro de poro alcanzado, el cual es del orden de los micrómetros, pero al pasar el tiempo, estos poros se saturan impidiendo el paso de más agentes agresivos. Sin embargo, ya se ha incorporado cantidad suficiente para iniciar el proceso de corrosión (1,94% de Cl^-), donde la presencia de cloruros sustenta una corrosión por picaduras autocatalítica [1].

Cuando el diámetro del poro es menor, la succión capilar se ve incrementada, por lo tanto el uso de microsílice no asegura una efectiva protección ya que la conectividad de los poros es un factor difícil de controlar y depende del tratamiento que se de al hormigón antes que éste fragüe.

3.4 Curvas de polarización anódicas.

En la Figura 5 se muestran las curvas de polarización anódicas para acero en soluciones de polvo de hormigón (interfase con acero) obtenido después de cinco ciclos de exposición de las probetas con y sin inhibidores.

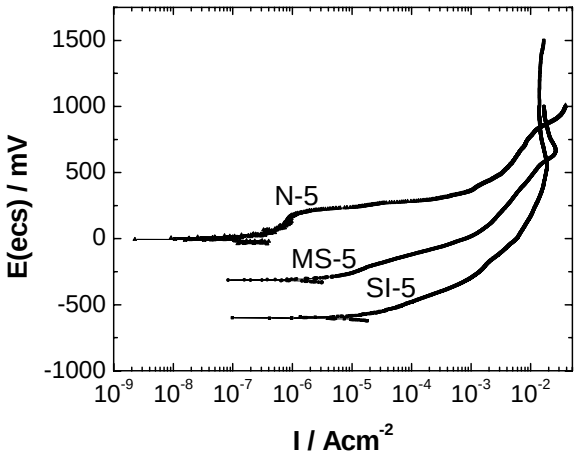


Figura 3. Curva de polarización anódica en presencia de oxígeno para acero en las distintas soluciones de polvo de hormigón.

En estas experiencias se utiliza acero nuevo sin producto de corrosión con la finalidad de evaluar el efecto del cloruro en las variables electroquímicas del metal.

Tabla 2. Potenciales de corrosión de acero obtenidos de las curvas de polarización anódicas.

Probeta a los cinco ciclos	*Ec / mV (v/s ECS)*
Sin Inhibidor (SI-5)	-599
Microsílice (MS-5)	-313
Nitrito de Calcio (N-5)	-6

Los valores de potencial de corrosión se presentan en la Tabla 2, y en ella se observa una relación proporcional entre E_c y el contenido de cloruro. La muestra patrón y la que contiene microsílice

presentan un potencial activo (< -300mV) y la probeta que contiene nitrito de calcio un potencial pasivo (6mV), estos datos corroboran los obtenidos en la experiencia de potencial a circuito abierto. Esta variación confirma, desde el punto de vista electroquímico, la formación de una capa de óxido sobre acero más compacta y homogénea en presencia de nitrito de calcio que se fundamenta en la presencia del nitrito en el polvo de cemento que al ser tratado mediante las técnicas señaladas en la parte experimental, queda en solución, oxidando el acero para formar una capa homogénea y adherente de óxidos. Claramente se ve en las tres curvas una tendencia a la disolución, esto se debe a la alta cantidad de cloruros en la solución, pero aún así la presencia de nitrito permite la formación de una pequeña zona pasiva (N-5), en la cual la densidad de corriente se encuentra cercana a 10^{-6} Acm^{-2}. Este comportamiento corrobora la presencia de un óxido protector identificado previamente por DRX.

4. CONCLUSIONES

Los potenciales de corrosión evaluados a través del tiempo y las curvas de polarización anódicas confirman la efectividad del nitrito de calcio como inhibidor de la corrosión en ambientes altamente agresivos (sobre el 2% de cloruros por masa de cemento).

La película formada de productos de corrosión en presencia de nitrito considera principalmente la formación de maghemita.

La microsílice en las condiciones de ensayo no asegura una buena protección para el acero, incluso es capaz de aumentar el riesgo de corrosión pues incorpora rápidamente iones agresivos a la estructura.

5. AGRADECIMIENTOS

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

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1]. CYTED, Manual de Inspección, evaluación y diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado, 2º ed. Troncónis O., Romero A., Andrade C., Helene P. y Díaz I., España, 1998, pág. 20, 42-44.

[2]. Videm, K., Corros. Sci., 49 (2007) 1702–1717.

[3]. Chan, Y.-W., Chu, S.-H., Cemconres, 34 (2004) 1167-1172.

[4]. Söylev, T.A., Richardson, M.G., Construction and Building Materials, 22 (2008) 609-622.

[5]. Reffass, M., Sabot, R., Jeannin, M., Berziou, C., Refait, Ph., Electrochimica Acta, 52 (2007) 7599-7606.

[6]. De Rincón, O., and Duracon Collaboration, Building and Environment, 41(7) (2006) 952-962.

[7]. De Rincón, O., and Duracon Collaboration, Corros. Sci., 49(7) (2007) 2832-2843.

[8]. Pradhan, B., Bhattacharjee, B., Corros. Sci., 49 (2007) 3935-3952.

[9]. Villarroel, M., Vera, R., Carvajal, A.M., Vera, E., Ortiz, C., Materials Chemistry and Physics, (2008) en referato.

[10]. Balasubramaniam, R., Armes, A.V., Dillmann P., Current Science, 85 (2003) 1546-155.

[11]. Medeiros, MHF., Helene P., Constr. Build Mater (2008). En referato.