

Prevención de la corrosión de armaduras en el hormigón mediante aditivos inhibidores

JOSE CALLEJA, Dr. en Ciencias Químicas
M. C. ANDRADE, Lcda. en Ciencias Químicas

1. EL PROBLEMA DE LA CORROSION DE LAS ARMADURAS DEL HORMIGON

La corrosión de las armaduras de acero del hormigón armado o pretensado es un caso particular de la corrosión metálica en general.

Sin embargo, este tipo de corrosión reviste un interés especial, por las repercusiones que tiene, por las circunstancias en que se da y por los factores que intervienen.

El deterioro por corrosión de las armaduras del hormigón en las construcciones civiles y en las obras públicas tiene como consecuencia el fallo de elementos estructurales, de estructuras y aun de obras enteras (puentes, cimentaciones, canalizaciones, edificaciones, etc.). Las repercusiones pueden ser de gran importancia en el orden técnico, en el económico y en el judicial (1).

El hormigón es el medio ambiente, corrosivo protector, en el que se encuentra embebido el acero de las armaduras. Es corrosivo o protector en función de diversas circunstancias.

En general, el hormigón es un medio heterogéneo, con una cierta porosidad y permeabilidad, con un pH básico del orden de 12,5 si está hecho con cemento portland, o con cementos a base de clínker portland, y con una reserva alcalina variable con el tipo de cemento y con la dosificación de conglomerante (kilogramos de cemento por metro cúbico de hormigón).

En un medio tan básico como el hormigón, el hierro se encuentra normalmente en estado pasivo, recubierto de una película continua y estable de óxidos e hidróxidos que lo mantienen protegido frente al oxígeno —aire— y al agua —humedad—, factores esenciales de toda acción corrosiva. Esta película continua de óxido adherente y estable se forma incluso sobre una armadura con herrumbre, introducida en hormigón: la herrumbre se desprende, y con el tiempo sus oxihidróxidos de color pardo se difunden a través del hormigón combinándose con la cal de hidrólisis del cemento y quedando el acero limpio y protegido.

Esta acción protectora es tanto más eficaz y duradera cuanto mayor es el pH del hormigón y mayor su reserva alcalina —cantidad de hidróxido cálcico producido en la hidrólisis parcial e hidratación del cemento—. Es mayor, por lo tanto, para hormigones ricos —con dosificación alta de cemento— y cuando el cemento es de tipo portland que cuando es de tipo siderúrgico, puzolánico o aluminoso (2).

Pero la base de la acción protectora del hormigón reside también y en buena parte en sus características físicas, y concretamente en su compacidad y en su impermeabilidad: si por defectos de dosificación de los materiales —granulometría inadecuada de los áridos, relación cemento/áridos demasiado baja y relación agua/cemento demasiado alta—, o por deficiencias en la ejecución y puesta en obra, o en el curado —cambios bruscos de temperatura y de humedad que dan lugar a fisuraciones y agrietamientos— el hormigón permite el acceso del aire y de la humedad a las armaduras, se puede dar la posibilidad de una corrosión generalizada de éstas, y hasta con una probabilidad grande.

Esta corrosión puede detenerse si el óxido formado sobre el acero es adherente y recubre por completo la superficie de éste, o si el carácter expansivo de su formación no basta para fisurar el recubrimiento, cuando éste tiene espesor y resistencia suficientes para soportar las tensiones que se crean.

Pero en caso contrario las fisuras —a veces incluso grietas— formadas facilitan aún más el acceso de aire y de humedad hacia las armaduras, con lo que la corrosión de éstas se extiende, se intensifica y se acelera.

Por otra parte, si el medio ambiente en el que se encuentra el propio hormigón armado contiene materias o productos corrosivos para el acero, como sucede en las zonas marítimas o industriales —cloruros, sulfatos, etc.—, la protección que la alcalinidad actual y potencial que el hormigón confiere a las armaduras puede no ser suficiente y éstas se corroen. La corrosión es más o menos rápida, y por lo tanto más o menos peligrosa, según que sea localizada o generalizada.

A veces los productos corrosivos no provienen del exterior, sino que los contiene el propio hormigón, incluso como constituyentes normales del mismo en muchos casos. Tal sucede con algunos aditivos de los que se suelen utilizar para conferir o modificar alguna de las propiedades o el comportamiento del hormigón durante su amasado, su puesta en obra o su fraguado y endurecimiento. Es un hecho comprobado que la presencia en el hormigón de aceleradores de fraguado y de endurecimiento que contienen cloruros —cloruro cálcico, por lo general— (3), (4), (5) produce corrosiones localizadas y por picaduras. Si éstas tienen lugar sobre los alambres pretensados de los hormigones de esta clase, los fallos de elementos —viguetas, cubiertas, canaletas, etc.— son tan rápidos, espectaculares y numerosos que crean —ya han creado— graves problemas de todo tipo. En evitación de ellos las administraciones de diversos países han proscrito en tales casos el empleo de aceleradores que contengan sustancias corrosivas, y han impuesto severas limitaciones en las cuantías tolerables de éstas en los materiales base del hormigón y en el propio hormigón. Con el mismo fin han prohibido, o sometido a muy rígidas condiciones de utilización, a determinados tipos de cemento que no garantizan una protección suficiente y continuada del acero (6).

La aireación diferencial, las alternancias de inmersión y emersión de ciertas obras marítimas en función de las mareas, y los efectos electrolíticos de las corrientes vagabundas, son factores que se suman y recrudecen a veces los casos de corrosión señalados, así como sus consecuencias.

2. SOLUCIONES AL PROBLEMA

La evitación de casos y problemas de corrosión como los citados ha puesto en juego una multitud de métodos que han sido y son objeto de estudio y ensayo. Algunos dirigen su acción protectora hacia el acero, tratando de conferirle una pasividad que lo inmunice frente a los agentes y medios corrosivos.

Otros tratan de actuar sobre el hormigón o en el hormigón, dotándole de cualidades que lo hagan impermeable y resistente a la penetración y al ataque de los propios agentes y medios para que, en consecuencia, proteja mejor al acero; o también actuando en el seno del propio hormigón. Ambos tipos de métodos no se excluyen, sino que se complementan.

2.1. Métodos de protección que operan sobre el acero

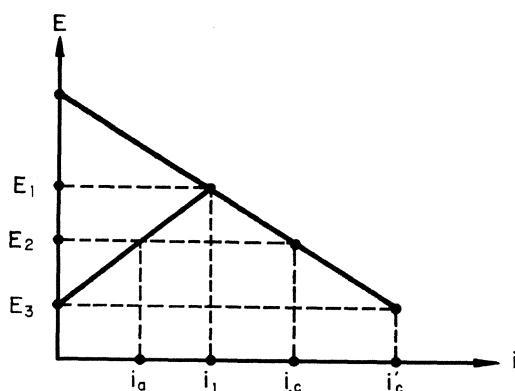
Cabe citar entre éstos los siguientes:

- la protección catódica;
- las pinturas y los recubrimientos de materias plásticas;
- los revestimientos metálicos y químicos;
- la galvanización, como caso particular de revestimiento metálico.

2.1.1. La protección catódica

Consiste, a grandes rasgos, en hacer actuar catódicamente a toda la estructura metálica que se quiere proteger, en este caso la red de armaduras del hormigón, interconectadas por los estribos, cuando los hay. En tales condiciones, al no producirse sobre ellos procesos anódicos, no hay ataque del acero.

El gráfico esquemático de la figura 1 ilustra sobre el mecanismo de la protección catódica: en condiciones de corrosión libre, el acero posee un potencial mixto de corrosión E_1 al que corresponde una velocidad de corrosión equivalente a la intensidad i_1 . Si mediante una polarización catódica se rebaja el potencial del acero al valor E_2 , lo cual supone la aplicación de una corriente externa de polarización igual a $(i_c - i_a)$, el proceso catódico se realizará a velocidad o intensidad $i_c > i_1$, y el proceso anódico, al verificarse a velocidad o intensidad $i_a < i_1$, será menos activo.



- E_1 Potencial mixto de corrosión.
- E_2 Potencial intermedio de polarización catódica.
- E_3 Potencial límite de protección catódica.

Fig. 1.—Esquema de la protección catódica.

Si la polarización catódica se fuerza hasta alcanzar el potencial de polarización E_3 , se anula la velocidad o intensidad del proceso anódico i_a , con lo cual sólo se produce el proceso catódico, con una velocidad o intensidad i'_c .

La consecución del potencial E_s de protección catódica se logra principalmente por uno de dos sistemas:

- I) mediante ánodos de sacrificio;
- II) mediante corriente impresa.

Ambos métodos requieren una vigilancia y control constantes para que el valor de i'_c necesario se mantenga sin decaer a lo largo del tiempo.

En medios altamente básicos, y concretamente en el hormigón, se depositan sobre el acero los productos de la reacción catódica, tales como hidróxidos —y eventualmente carbonatos— de calcio y de magnesio, formándose una costra que favorece la autoprotección del metal y rebaja la intensidad necesaria para alcanzar y mantener la protección catódica.

Sin embargo, este método de protección presenta dificultades en el caso del hormigón armado y más aún en el del pretensado. En efecto, el sistema o red de armaduras ha de ser muy sencillo, debiendo estar todas bien interconectadas, pues toda junta o enganche constituye un punto de difícil acceso para la corriente protectora. Las armaduras de pilares, vigas y forjados de hormigón armado suelen estar interconectadas entre sí, bien directamente o bien a través de estribos; pero presentan muchos puntos de enganche o atadura. Las armaduras de elementos de hormigón pretensado muchas veces no van conectadas entre sí, pues no llevan estribos, aunque por otra parte no presentan, en general, puntos de enganche. Todo ello exige, para mayor seguridad en la protección, disponer de diversas fuentes de corriente, bien sea de ánodos de sacrificio, o bien de generadores, lo cual complica las cosas.

Por otra parte, los productos formados en la reacción catódica pueden tener carácter expansivo y provocar la fisuración y agrietamiento del hormigón, o la pérdida de adherencia entre éste y las propias armaduras, con los inconvenientes que son del caso.

2.1.2. *Pinturas y recubrimientos a base de materias plásticas*

En los casos ordinarios son muchas las pinturas de todo tipo, así como los recubrimientos a base de policloruro de vinilo, que ofrece el mercado para la protección del acero. La aplicación y el mantenimiento son sencillos en el caso de las pinturas, pero el mantenimiento no lo es tanto en el caso de las películas de PCV, debido al envejecimiento que obliga a sustituirlas.

Pero, de todos modos, cuando el acero y el hormigón han de trabajar mecánicamente en colaboración —fundamento del hormigón armado y pretensado como materiales estructurales— y esta colaboración se cifra en una mútua adherencia, todo lo que perjudique o haga mermar a ésta va contra los principios básicos de ambos materiales. Tal es el caso de las pinturas y de los recubrimientos, cuya utilidad como medio de protección de las armaduras es prácticamente nula.

Sin embargo, cuando el factor adherencia no es fundamental, como sucede en el caso de tuberías y conducciones empotradas en hormigón —o en mortero—, donde estos materiales no tienen otra misión que la de una capa protectora más, se puede utilizar, y de hecho se utiliza con frecuencia la protección adicional que confieren al hierro o al acero las pinturas y los recubrimientos, y en particular los de PCV. (7), (8), (9).

Las pinturas a base de resinas epoxi se han ensayado o ensayan con resultados excelentes en cuanto al mantenimiento de la adherencia entre el hormigón y el acero, pero tienen el inconveniente de su alto precio y el de exigir una aplicación difícil y delicada.

2.1.3. *Revestimientos metálicos y químicos*

Este tipo de protección incluye los tratamientos a los que se somete la superficie del acero con objeto de cubrirla de otro metal o compuesto de mayor estabilidad frente a posibles acciones corrosivas.

Entre estos tratamientos se han experimentado el niquelado, el fosfatado, el cromatado, etc., y sobre todo el galvanizado (10).

El fosfatado no ha resultado ser muy eficaz, sobre todo frente a la acción de los cloruros. No obstante, casi todos los alambres empleados como armadura de hormigón pretensado se fosfatan hoy día en España.

El cromatado se ha probado como medio de anular la fragilización por el hidrógeno que se produce en el acero galvanizado (11).

El galvanizado merece consideración aparte.

El empleo de aleaciones —tales como los aceros inoxidables— para armaduras de hormigón, en lugar de recubrimientos sobre acero ordinario, aunque en algún caso se ha probado, tiene por ahora el inconveniente de ser muy caro. Los aceros inoxidables y especiales presentan un amplio campo de estudio, técnico y económico, para conseguir una protección fácil y de costo de mantenimiento prácticamente nulo.

2.1.3.1. *Galvanización*

La protección por galvanización consiste en depositar sobre el acero una capa de cinc metálico, mucho más estable que el hierro frente a los agentes agresivos externos.

El galvanizado evita la corrosión por uno de los dos mecanismos siguientes:

- a) proporcionando un recubrimiento aislante y protector muy duradero formado por cinc metálico y aleaciones de cinc unidas al hierro o acero base;
- b) actuando la capa de cinc como ánodo de sacrificio y confiriendo al acero base una protección catódica, ya que en la pila Fe-Zn el cinc opera anódicamente. De este modo, si quedan expuestas al ambiente corrosivo pequeñas zonas del metal base, el cinc se atacará y los productos de su corrosión se depositarán sobre la zona catódica —el hierro o el acero—, atenuándose y deteniéndose así la corrosión iniciada.

De los diversos sistemas de galvanización utilizados por la industria el más usual es el procedimiento de inmersión en caliente. Consiste en introducir las piezas de hierro o acero en un baño de cinc fundido, y en mantenerlas en el baño a una temperatura de 445° a 465°C durante un tiempo que depende de la forma y el tamaño de las piezas. Estas se extraen del baño a una velocidad controlada y arrastran consigo una película de cinc fundido, prácticamente puro, que al solidificarse constituye la capa externa de protección. Entre ésta y el metal base se forman varias capas de aleaciones Zn-Fe unidas metalúrgicamente al mismo. El conjunto constituye un recubrimiento tenaz.

Como método de protección el galvanizado es, en general, el más barato y el más sencillo de aplicar y mantener, y da buenos resultados para la protección en ambientes y medios agresivos. Pero su empleo en el caso de las armaduras del hormigón está sujeto al resultado final de una verdadera controversia manifiesta en la literatura técnica al respecto, entre los defensores a ultranza del sistema, con aportación de resultados aparentemente o parcialmente favorables, y los críticos del mismo, basados en resultados dudosos, poco convincentes e incluso negativos. Una información más detallada sobre este punto

puede hallarse en una conferencia pronunciada por uno de los autores del presente trabajo, con motivo del Primer Curso Monográfico organizado por la Revista "Corrosión y Protección" en noviembre de 1971 (12) y cuya conclusión al respecto se resumía así: "En vista de los resultados e interpretaciones contradictorios, no está pues, totalmente claro que el galvanizado del acero sea tan absolutamente eficaz en el hormigón como lo es a la intemperie, ni que la adherencia lograda sea mayor que la del acero negro. Ello parece depender, por el momento, de factores aún no bien conocidos ni investigados. En todo caso, hay que estudiar más a fondo y probar estos extremos, mediante una amplia, concluyente y exhaustiva investigación, objetiva e imparcialmente orientada".

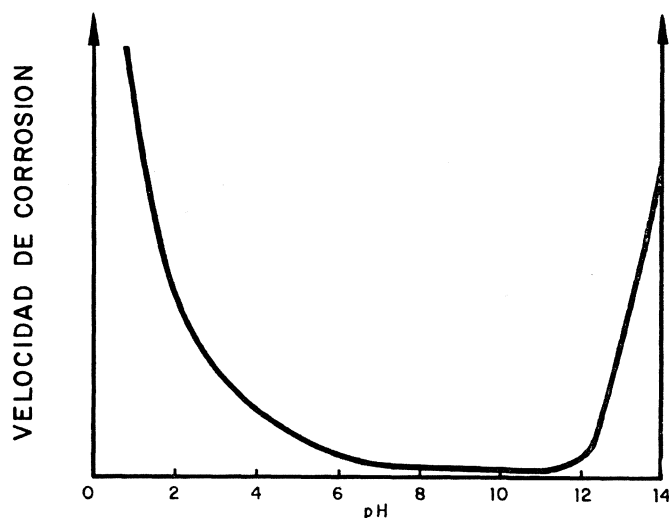


Fig. 2.—Velocidad de corrosión del cinc en función del pH.

El gráfico esquemático de la figura 2 muestra la influencia del pH sobre la velocidad de corrosión del cinc: la velocidad de corrosión es mínima para un intervalo de pH comprendido entre 6 y 12,4 valor a partir del cual crece muy rápidamente. Puesto que el hormigón de cemento portland tiene un pH de alrededor de 12,5, y este valor se halla justamente en el límite superior del intervalo de corrosión lenta del cinc, se comprende el motivo de la controversia: mientras una opinión sostiene que el cinc se ataca, pero sus productos de corrosión son insolubles y se depositan sobre la superficie del recubrimiento, deteniendo la corrosión, la opinión contraria sustenta la idea de que el cinc se ataca rápidamente y de forma continua, y protege al acero base en tanto que no se agota, siendo después éste el que sufre la corrosión. Algo parecido sucede en cuanto a la adherencia entre hormigón y acero negro o acero galvanizado (13), (14), (15).

Con todo, se han realizado construcciones de hormigón con armaduras galvanizadas, sobre todo en los Estados Unidos.

2.2. Métodos de protección que actúan sobre el hormigón o en el seno del hormigón

Cabe mencionar entre ellos los siguientes:

- a) las pinturas bituminosas y a base de resinas;
- b) los inhibidores de corrosión.

2.2.1. Pinturas bituminosas y de resinas

La bibliografía técnica no es muy extensa a este respecto, en lo que se refiere a la protección del propio hormigón (16), (17). La acción protectora consiste en estos casos en procurar una impermeabilización de superficie que aisle a la masa del hormigón —y a sus armaduras— del contacto con los agentes corrosivos externos. Naturalmente, este sistema de protección nada puede hacer en tal sentido, cuando el agente corrosivo está ya dentro del propio hormigón, como por ejemplo cuando éste se amasa con una cierta dosis de acelerador a base de cloruro cálcico.

Por otra parte, el empleo de resinas no suele ser económico, y el de los productos bituminosos, más baratos, afecta desfavorablemente a la estética de las partes vistas de las construcciones y obras.

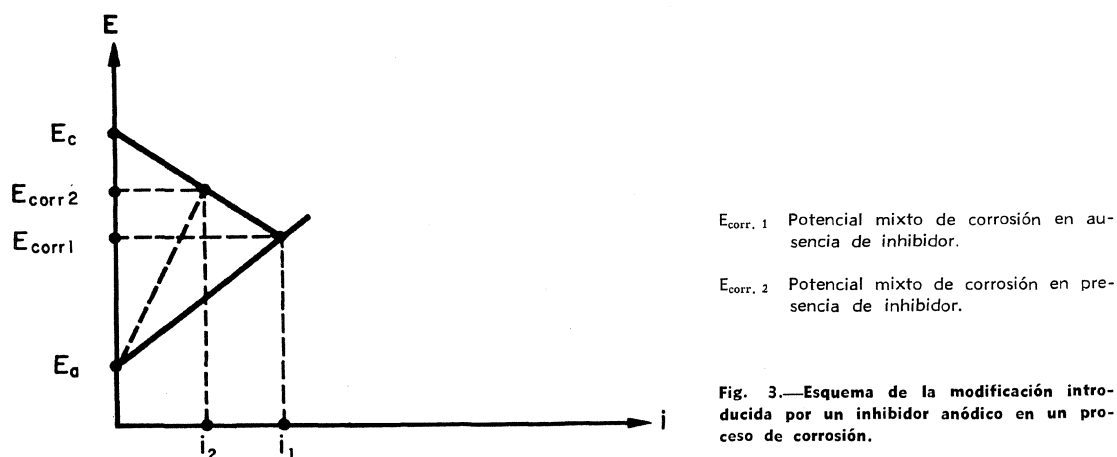
2.2.2. Inhibidores de corrosión

Este método de protección consiste en el empleo de sustancias que actúan sobre la superficie metálica anulando en ella la reacción anódica, o la catódica, o ambas a la vez (18).

De esta definición de inhibidor se deduce que, según su intervención en el mecanismo de la corrosión, existen de ellos dos tipos principales: el de los que inhiben el proceso anódico —llamados anódicos— y el de los que inhiben el proceso catódico —llamados catódicos—.

2.2.2.1. Inhibidores anódicos

Suelen ser aniones oxidantes y no oxidantes que contienen oxígeno. Actúan favoreciendo la formación de una película de óxido de hierro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que pasiva la superficie del metal, haciendo efecto de pantalla sobre las zonas anódicas. Cuando se reducen, los inhibidores anódicos favorecen también el proceso catódico. (Gráfico esquemático de la figura 3).



El peligro de estos inhibidores es que si se encuentran presentes en cantidad escasa o insuficiente, se estimula el proceso catódico sin que el anódico llegue a anularse, con lo cual se produce una corrosión localizada por picadura, más rápida que en ausencia de inhibidor. Por el contrario, si la cantidad de inhibidor es excesiva se hace de él un gasto inútil.

La cantidad óptima de inhibidor depende fundamentalmente de dos factores:

- a) de la facilidad de acceso de oxígeno al metal;
- b) de la presencia de iones despasivantes, como los iones Cl^- .

El oxígeno, que de por sí se comporta como un inhibidor anódico, ejerce una doble acción: por una parte, favorece la formación de una película de óxido sobre la superficie del acero; por otra parte, al reducirse en disoluciones neutras o alcalinas, da lugar a la reacción típicamente catódica:



Así, pues, al actuar el oxígeno como un auténtico inhibidor anódico, su fácil acceso al metal puede permitir rebajar la proporción mínima óptima necesaria de inhibidor.

Los iones despasivantes, como los iones cloruro, pueden producir la destrucción continua de la capa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formada por el inhibidor, por lo que la cantidad mínima necesaria de éste para reparar las partes destruidas deberá ser mayor. Este hecho da lugar a que se diga que los inhibidores anódicos “se gastan”.

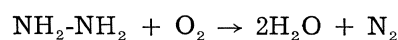
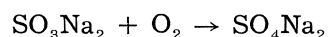
Entre los inhibidores anódicos del acero y del hierro en general se pueden citar: nitritos, cromatos, fosfatos, carbonatos, molibdatos, silicatos, benzoatos, etc.

El mecanismo de la actuación de cada uno es, a veces, distinto, y no es perfectamente conocido. Los cromatos, por ejemplo, parece ser que dan lugar a la formación de una capa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a la que se incorpora el cromo. Los fosfatos y carbonatos actúan precipitando sales insolubles sobre la superficie del hierro, mientras que los benzoatos operan por adsorción sobre dicha superficie.

2.2.2.2. Inhibidores catódicos

Dificultan o anulan el proceso catódico, por muy diversos mecanismos:

- I) Reaccionando con el oxígeno del medio y evitando la reacción catódica (I). Así operan los sulfitos y la hidrazina:



- II) Disminuyendo el área catódica por formación de precipitados insolubles sobre ella. Tal es el caso de los bicarbonatos en medios alcalinos y, en general, de las sales de calcio, magnesio y cinc.
- III) Aumentando la sobretensión de descarga del hidrógeno en medios ácidos. Actúan así las sales de arsénico, antimonio, bismuto y estaño, de la forma que esquematiza la figura 4. Cuando el proceso catódico no consiste en la descarga de hidrógeno, sino en la reducción de oxígeno, el mecanismo inhibitor de estas sustancias no es operante.

No entraña peligro alguno el empleo de inhibidores catódicos en cantidad insuficiente, por cuanto que en ningún caso se favorece la reacción anódica. También es cierto que son menos eficaces que los inhibidores anódicos.

2.2.2.3. Inhibidores mixtos

Se pueden llamar así aquellos inhibidores que simultáneamente pueden actuar como anódicos por formación de depósitos altamente protectores sobre el acero, y como inhibidores catódicos. En realidad, el mecanismo de su acción no está perfectamente determinado. Pertenecen a este grupo los polifosfatos o “fosfatos condensados”, y tienen el inconveniente de que confieren la máxima protección para una concentración óptima, por encima y por debajo de la cual la velocidad de corrosión aumenta.

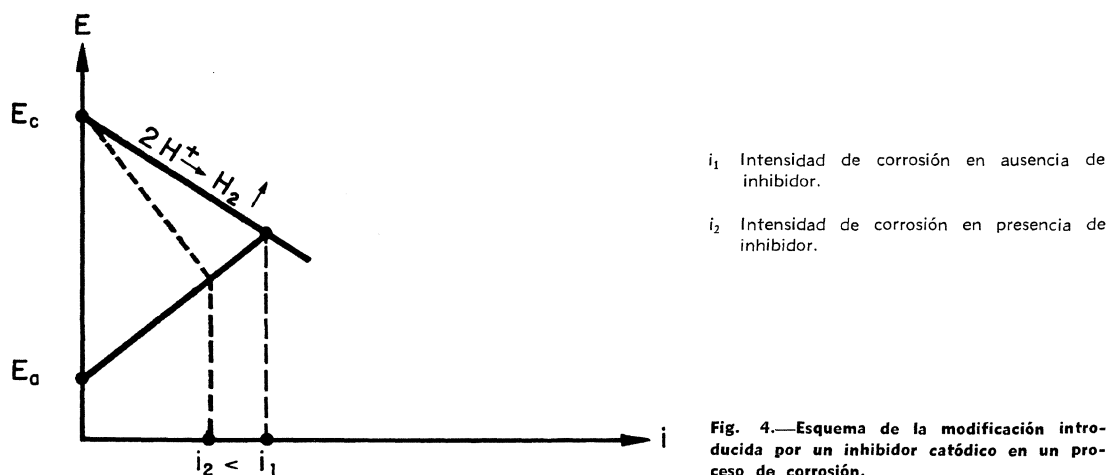


Fig. 4.—Esquema de la modificación introducida por un inhibidor catódico en un proceso de corrosión.

2.2.3. Aditivos inhibidores de corrosión de armaduras de hormigón

La solución de proteger las armaduras del hormigón armado y pretensado mediante el empleo de inhibidores de corrosión es la más sugestiva, por la facilidad de su puesta en práctica, ya que no requiere mano de obra especializada; por su poco costo, en general; y por no exigir entretenimiento.

Un inhibidor de corrosión se maneja, en principio, como un aditivo cualquiera, añadiéndole al hormigón fresco durante su amasado, en la dosis establecida, y controlando al máximo su calidad, la homogeneidad de la misma, y su dosificación. No obstante, es menester tener en cuenta que, aparte de la acción propiamente inhibidora, y supuesta ésta suficientemente eficaz, el inhibidor debe ser absolutamente compatible con el hormigón. Es decir, no debe perturbar ni influir desfavorablemente en su fraguado y endurecimiento, ni mermar sus resistencias a corto, mediano o largo plazo, ni afectar negativamente a su estabilidad provocando retracciones o expansiones intolerables.

Todas estas condiciones son, aunque no lo parezca, bastante restrictivas para el empleo de un aditivo cualquiera, y es preciso comprobar que se siguen cumpliendo cuando cambia algún parámetro del hormigón: granulometría, naturaleza de los áridos o del cemento, relación agua/cemento, empleo de otros aditivos, etc. Todo ello requiere, tanto en general, como en cada caso, una verdadera investigación.

Por estas razones el Departamento de Química del I.E.T.c.c. ha abordado el estudio del problema, sobre el que se está elaborando una tesis doctoral, y en el que se implican las variables más destacadas en la práctica.

Los inhibidores de corrosión de armaduras de hormigón se han ensayado en condiciones externas agresivas: humedad, aireación diferencial, presencia de sulfatos en aguas y terrenos, ambientes marítimos, etc. En particular, se ha tratado de estudiar la posibilidad de bloquear, mediante inhibidores, la corrosión provocada por los cloruros presentes en casi todos los aditivos aceleradores del fraguado y del endurecimiento del hormigón.

La mayor parte de la bibliografía técnica acerca del tema permite apreciar que la mayoría de los ensayos se ha llevado a cabo con armaduras de acero sumergidas en disoluciones de hidróxido cálcico, o en suspensiones acuosas de cemento, a las que se añade una cierta proporción de inhibidor. El sistema tiene indudables ventajas, tales como la sencilla manipulación de las probetas; la posibilidad de una observación visual directa —y de fotografiar las probetas—; la aplicación fácil de técnicas electroquímicas para medir velocidades de corrosión, a efectos comparativos. Pero tiene un serio inconveniente que desvirtúa las ventajas anteriores: los resultados de tales ensayos no reflejan, en absoluto, el comportamiento real de las armaduras del hormigón en la práctica.

Esto es comprensible, si se tiene en cuenta que en disolución o suspensión el inhibidor tiene una movilidad y una facilidad de acceso a la armadura que no se dan, ni con mucho, en el hormigón; o si se considera que la cantidad de oxígeno o aire presente en la disolución o suspensión es diferente a la cantidad de aire u oxígeno que puede llegar al contacto con las armaduras, a través de la porosidad de una masa de hormigón que las recubre; y que la humedad es total en disoluciones y suspensiones, mientras que la que exista a nivel de las armaduras está condicionada a su difusión previa a través del recubrimiento de hormigón; y finalmente, que, como consecuencia de todo ello, las proporciones óptimas de inhibidor serán distintas, según las condiciones del ensayo, y diferentes también de las operantes en la realidad práctica.

Hay otro inconveniente adicional, y es que, ensayando un inhibidor en disolución o en suspensión, no es posible evaluar sus efectos en las propiedades y comportamiento del hormigón, ni establecer la compatibilidad entre ambos, condición indispensable para la aceptación, en principio, del inhibidor. Por lo tanto, los datos que figuran en la literatura técnica acerca de proporciones de inhibidores sólo tienen un valor orientativo, a veces remoto, y en pocas ocasiones son directamente útiles en la práctica.

Los datos bibliográficos más significativos e interesantes, relativos al empleo de inhibidores, por haber sido obtenidos a base de ensayos con cementos portland, de horno alto o puzolánicos, y por referirse a pruebas hechas en hormigón, mortero o pasta pura de cemento, con o sin cloruro cálcico como acelerador, son los reseñados en el Cuadro 1. En cuanto a ensayos de inhibidores en disolución, los datos extraídos de la bibliografía se exponen en el Cuadro 2. (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25), (26) y (27).

En términos comparativos, los resultados de la acción inhibidora, así como de otras en relación con el hormigón, no son siempre concordantes. Se coincide, en general, en afirmar que tanto el nitrito sódico como el cromato potásico, en las proporciones ensayadas, protegen las armaduras sin perturbar demasiado las propiedades ni el comportamiento del hormigón. En el caso de los nitritos se señala a veces el peligro de su oxidación a nitratos por la acción del oxígeno del aire, con lo cual desaparecería su acción inhibidora.

En cuanto a los fosfatos, se señalan unas veces como inhibidores y otras no, pero siempre se califican de retardadores del fraguado.

Los benzoatos se comportan en general como inhibidores, pero en relación con sus efectos sobre las resistencias mecánicas del hormigón los criterios mantenidos son opuestos. (20) y (28).

CUADRO 1

Autor	Referencia	Inhibidor	Proporción % del peso de cemento	Presencia de Cl_2Ca	Edad del ensayo
AMICARELLI, V.	(19)	NO_2Na	1 %	2 %	48 horas
CARAMAZZA, R.		CrO_4K_2	3 %	2 %	
GOUDA, V. K.	(20)	NO_2Na	1 % a 2 %	2 %	7 días
MONFORE, G. E.		CrO_4K_2	2 % a 4 %	2 %	
TRIPLER, A. B.	(21)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$	6 % a 8 %	2 %	
WHITE, E. L.		NO_2Na	—	—	—
HAYNIE, E. H.		CrO_4K_2	—	—	—
BOYD, W. K.		NO_2Na	2 %	si	—
FOUCAULT, M.	(22)	CrO_4Na_2	2 %	si	—
TREADWAY, K. W. J.	(23)	NO_2Na	1 % y 2 %	no	—
RUSSELL, A. D.		NO_2Na	1 % y 2 %	2 %	—
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$	1,5 %	no	—
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$	1 %	2 %	—

CUADRO 2

Autor	Referencia	Disolución	Inhibidor	Proporción	Presencia de Cl_2Ca
TREADWAY, K. W. J. RUSSELL, A. D.	(23)	0,02 N NaOH	NO_2Na NO_2Na NO_2Na NO_2Na NO_2Na $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$	0,5-1-1,5-2 % 0,5 % 1 % 1,5 % 2 % 1-2-3-5 %	no 3-4-5 % 3-4-5 % 3-4-5 % 3-4-5 % no
ROBERTS, M. H.	(24)	suspensión de cemento	NO_2Na $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$	1 % a 3 % 4 % a 10 %	— —
LAHODNY, O. NOBE, K.	(25)	0,1 N KOH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$	0,01 M a 0,1 M	si
CIGNA, R. MARAGHINI, M. SCHIPPA, G.	(26)	—	$\text{CrO}_4^{=}$ MnO_4^- Pícratos	— — —	si si si
BOYD, W. K. TRIPLER, A. B.	(27)	suspensión de cemento	$\text{Fe}(\text{CN})_6$ $\text{CrO}_4\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ NO_2Na PO_4H_3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$ $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Metasilicato de Na	1 % 0,5 % 0,5-1 % 1 ml/l saturado 1 % 1 % 1 % 1 % 1 % 1 %	si 10 % 10 % 10 % 10 % 10 % 10 % 10 % 10 % 10 %

Los ligninsulfonatos son tenidos por inhibidores eficaces, y su influencia como aditivos fluidificantes, plastificantes o incluso de aire en el hormigón son sobradamente conocidos. (29).

Otros inhibidores ensayados ofrecen un comportamiento y unos resultados intermedios.

La comparación de los resultados de los ensayos con inhibidores descritos en la bibliografía resulta prácticamente imposible; unas veces por falta de datos expuestos; otras veces porque las condiciones experimentales o las técnicas de medida y estudio utilizadas por distintos autores son también muy diferentes; y otras, finalmente, porque los aceros empleados, con características externas similares, se comportan en circunstancias iguales o semejantes de forma muy diversa, por su distinto contenido de carbono, por su diferente estructura metalográfica, entre otras cosas.

Ni que decir tiene que menor posibilidad de comparación existe aún, en general, entre los resultados de cualquier método de ensayo de laboratorio y el comportamiento real de un inhibidor en la práctica.

La experimentación llevada a cabo en el I.E.T.c.c. se basó en ensayar sobre morteros y hormigones fraguados, como sistemas más reales que las disoluciones de hidróxido cálcico y las suspensiones acuosas de cemento. Los morteros fueron de relación cemento/arena 1:3 y de relación agua/cemento 0,5, y se utilizaron en probetas de $2 \times 2 \times 8$ cm*. Con estas probetas se ensayó sólo el ligninsulfonato sódico en proporciones de 0,25, 0,50 y 1 %; en todos los casos el mortero contenía 2 % de cloruro cálcico, con relación al peso del cemento. Los resultados pusieron de manifiesto en todos los casos que el ligninsulfonato no inhibe la acción corrosiva del cloruro cálcico. De aquí resulta una primera consecuencia de orden práctico: la corrección del efecto retardador del fraguado y del endurecimiento que los fluidificantes y aireantes a base de ligninsulfonatos producen en el hormigón, no se puede lograr mediante un aditivo acelerador que contenga cloruro cálcico, si no es a costa de un peligro de corrosión de las armaduras que no evita la acción inhibidora del ligninsulfonato. O dicho de otro modo, la acción corrosiva de los aceleradores a base de cloruro cálcico no se inhibe por la presencia de otros aditivos que contengan ligninsulfonatos.

En el caso de los hormigones, se utilizaron viguetas pretensadas de $10 \times 10 \times 200$ cm, cada una con 6 alambres de 3 mm de diámetro, tensados al 70 % de su carga de rotura. La composición del hormigón fue la que normalmente adoptan las firmas comerciales de viguetas pretensadas (grava/arena/cemento/agua = 1.000/750/450/180 kg). El espesor del recubrimiento fue, en todos los casos, de 3 cm y la distancia entre alambres de 2 cm. El acero utilizado fue asimismo el que se emplea corrientemente en pretensado. Todos los españoles fabricados con este objeto son de composición química y de características metalográficas muy semejantes. Las viguetas, una vez fabricadas, se conservaron en un recinto a temperatura de $16^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ y con humedad relativa oscilante entre 40 y 60 %. El ensayo se prolongó durante 150 días.

Las variables estudiadas han sido:

— 8 cementos**: P-350, P-450, PB, PAS, PS, PHA, PUZ, CA***;

* Cuarta parte de una probeta de $4 \times 4 \times 16$ cm, normal en el ensayo ISO-RILEM-CEMBUREAU.

** Designaciones según las normas españolas para cemento: PCCH-64, del I.E.T.c.c., 1964.

*** Con el cemento aluminoso (CA) no se utilizó cloruro cálcico en ningún caso.

— 6 aditivos: ninguno (ensayo en blanco).

Cl_2Ca	2 %		
NO_2Na	1 %		
NO_2Na	2 %	+ Cl_2Ca	2 %
CrO_4K_2	3 %	+ Cl_2Ca	2 %
PO_4HNa_2	5 %	+ Cl_2Ca	2 %

La evaluación de la velocidad de corrosión de las armaduras de acero en estas probetas se llevó a cabo mediante técnicas electroquímicas* de medida de resistencia de polarización y por el método de intersección en las curvas de polarización.

Al cabo de los 150 días de duración del ensayo se rompieron las viguetas y se procedió al examen visual del hormigón, de las armaduras, así como de la zona de contacto —adherencia— entre ambos. Este examen visual dio los resultados siguientes:

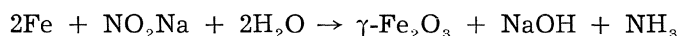
- 1.º En todos los hormigones de todos los cementos, menos en el de cemento aluminoso, sin aditivos (ni acelerador corrosivo ni inhibidor), las huellas de los alambres y los mismos alambres se presentaron limpios de óxido, y estos últimos en perfecto estado. En el hormigón de cemento aluminoso 3 de los 6 alambres presentaron una ligerísima corrosión superficial.
- 2.º En todos los hormigones de todos los cementos, que contenían cloruro cálcico, los alambres presentaron, en mayor o menor grado, una corrosión superficial y con picaduras visibles. En ningún caso se llegó a romper ningún alambre.
- 3.º En todos los hormigones de todos los cementos —menos el aluminoso—, que contenían 1 % de nitrito sódico, las huellas de los alambres y los propios alambres se presentaron limpios de óxido, como en el caso 1.º. En el hormigón de cemento aluminoso 4 de los 6 alambres mostraron una ligerísima corrosión superficial en algunas zonas.
- 4.º En los hormigones de todos los cementos que contenían 2 % de nitrito sódico y 2 % de cloruro cálcico —menos en el de cemento aluminoso que no se ensayó— los alambres se mostraron limpios de óxido, excepto en sus zonas extremas —unos 10 cm por cada punta—, en las que apareció una ligera corrosión superficial. Se podría interpretar el hecho como que en esas zonas, más accesibles al aire —oxígeno—, el nitrito se ha oxidado a nitrato, perdiendo con ello su carácter inhibidor. Al mismo tiempo la mayor accesibilidad de aire y de humedad a esas mismas zonas en presencia del cloruro favorece la corrosión en ellas.
- 5.º En todos los hormigones de todos los cementos con 3 % de cromato potásico y 2 % de cloruro cálcico —salvo en el de cemento aluminoso que no contenía cloruro cálcico— los alambres presentaron una corrosión similar a la del caso 2.º, si bien mostrando en algunos casos picaduras más profundas y perfectamente visibles.
- 6.º En todos los hormigones de todos los cementos —excepto en el de cemento aluminoso— con 5 % de fosfato disódico y 2 % de cloruro cálcico los alambres presentaron una corrosión también semejante a la del caso 2.º.

Como consecuencia de los resultados expuestos parece claro que de los presuntos inhibidores estudiados, y en las condiciones en que se han efectuado los ensayos, el único que ofrece un comportamiento interesante es el nitrito sódico.

* Explicadas con detalle en el trabajo de M. C. ANDRADE y J. A. GONZALEZ "Técnicas para el estudio de la corrosión de armaduras en hormigón armado y pretensado" presentado a estas Jornadas.

En cuanto a la influencia en el comportamiento del hormigón, es previsible a partir de las resistencias mecánicas del mortero normal a edades de hasta 28 días: los cromatos y los fosfatos en presencia de cloruro cálcico producen bajas de resistencias a flexotracción y a compresión, si bien con unos cementos más que con otros. El cloruro cálcico, sólo o con nitrito sódico, mantiene o mejora dichas resistencias.

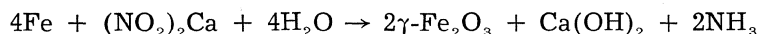
En el caso del nitrito sódico se amplió el plazo del ensayo de resistencias hasta 360 días, y al mismo tiempo se añadieron, a las probetas de mortero, limaduras de hierro, a fin de comprobar la influencia de los compuestos de amonio y de los álcalis, potencialmente perjudiciales para el hormigón, los cuales se forman por el mecanismo inhibidor del nitrito:



Los resultados han demostrado que no se producen mermas de resistencias, y que incluso éstas mejoran en el caso de los morteros de cemento portland siderúrgico (PS) y de cemento portland de horno alto (PHA). La explicación de que así sea es que la sosa —y los álcalis caústicos y fuertes en general— son catalizadores de la hidraulicidad potencial de las escorias siderúrgicas y de su combinación con la cal de hidrólisis del clínker de cemento portland, para formar compuestos hidráulicos —silicatos y aluminatos cálcicos hidratados— que contribuyen positivamente al proceso de endurecimiento del mortero o del hormigón y aumentan su resistencia.

En cambio, en el caso del cemento aluminoso las resistencias disminuyen mucho. La razón es semejante, pero de signo contrario en este caso: el cemento aluminoso se ve afectado muy desfavorablemente por los álcalis en general, hasta el punto de que éstos provocan la destrucción de su pasta fraguada; en todo caso perjudican mucho a su resistencia.

Todas estas consecuencias muestran la conveniencia de ensayar como posibles inhibidores en futuros trabajos nitritos no alcalinos, y en primer lugar el nitrito cálcico, de catión común con los silicatos y aluminatos del cemento, puesto que su acción inhibidora,



libera hidróxido cálcico. Este contribuye favorablemente al endurecimiento de los cementos siderúrgicos y puzolánicos y no es tan nocivo en el caso del aluminoso.

Como puntos de estudios futuros figuran también la determinación de la dosis óptima de nitritos en presencia de cloruro cálcico, y el comportamiento a largo plazo de los primeros, aislados o conjuntamente con el segundo, en todos los aspectos y propiedades del hormigón, incluida la acción inhibidora sobre sus armaduras.

3. CONCLUSIONES

Durante el período de tiempo que ha durado la experimentación hasta el momento de redactar este trabajo —la observación y el acopio de resultados continúan— y en las condiciones experimentales en las que se ha operado: tipo de hormigón y de cemento, proporción de inhibidores y de Cl_2Ca , calidad del acero y medio de conservación; se ha podido llegar a las siguientes conclusiones provisionales:

- 1.^a Si el hormigón está bien ejecutado y no contiene aditivos, no se produce corrosión.
- 2.^a La presencia del 2 % de Cl_2Ca provoca una corrosión por picaduras siempre.
- 3.^a De los inhibidores ensayados, el único eficaz frente al 2 % de Cl_2Ca parece ser el NO_2Na en la misma proporción.

- 4.^a El NO_2Na en todos los cementos, menos en el CA, no altera las resistencias a flexotracción y compresión del hormigón.
- 5.^a El método de polarización lineal parece apto para el estudio de las velocidades de corrosión en hormigones armados y pretensados.

Quedan pendientes de estudio u observación, en cuanto a los nitritos se refiere, los siguientes aspectos:

- a) los efectos de dosis distintas a la utilizada en este trabajo, con objeto de establecer la dosis óptima en cada caso;
- b) los resultados a plazos de ensayo bastante más largos, con objeto de evaluar las posibilidades de su oxidación a nitrato y la cuantía de esta oxidación, con detrimento de su función inhibidora;
- c) el comportamiento del nitrito cálcico en general, y en el caso de los hormigones de CA, en particular;
- d) la influencia de los nitritos sobre la retracción y fisuración de los morteros y hormigones.

Son bastantes las variables que quedan aún por estudiar, por lo tanto es prematuro afirmar que los inhibidores sean la solución al problema de la corrosión del acero en el hormigón, pero auguran un futuro prometedor.

RECONOCIMIENTO

Los autores agradecen al personal de los Departamentos de Química y de Construcción del I.E.T.c.c. las facilidades dadas para la confección de los morteros y hormigones de ensayo, así como de las viguetas pretensadas.

Igualmente agradecen al Departamento de Corrosión y Protección del CENIM los datos obtenidos y facilitados del acero utilizado en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) XERCAVINS, P.: Informe general: roturas. Comunicación presentada al Simposio de la FIP sobre aceros para pretensado celebrado en Madrid, junio 1968.
- (2) CALLEJA, J.: La corrosión de las armaduras en los hormigones. *Hormigón y Acero* n.º 93, 4.º trimestre 1969, pág. 77.
- (3) ASHWORTH, V., BODEN, P. J., LEACH, J. S.: On the Cl^- breakdown of passive films on mild steel. *Corrosion Science* 1970 10 (7) pág. 481.
- (4) CHEVALIER, J. L., PEGUIN, P.: Etude de la corrosion de métaux et alliages dans un milieu de type béton pollué des ions Cl^- . *Cahiers du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment*. Oct. 1970, n.º 113.
- (5) CIGNA, R., MARAGHINI, M., SCHIPPA, G.: Etude sur le comportement des fers enrobés dans des mortiers de ciment contenant du Cl_2Ca . *Industria Italiana del Cemento*, n.º 2, febrero 1966, pág. 77.
- (6) SZILARD, R.: Corrosion and corrosion protection of tendons in prestressed concrete bridges. *Journal A.C.I.* January 1969, pág. 42.
- (7) FOUCAULT, M.: Etude de la corrosion des armatures. *Annales de l'I.T.B.T.P.* n.º 246, junio 1968, página 899.
- (8) DUMAS, M. F.: Corrosion risks and protection against the corrosion of prestressing steels with syntehtic resins based paints. *Travaux* n.º 368, septiembre 1965, pág. 524.
- (9) DUMAS, M. F.: L'utilisation de peintures à bas d'epoxy pour la protection des aciers contre la corrosion sous tension dans les constructions, précontraintes ou post contraintes. *Bulletin RILEM*, diciembre 1967, pág. 277.

- (10) CHANCE, R. L., FRANCE, W. D.: Anodic polarization characteristics of phosphated steels. *Corrosion*, agosto 1969, pág. 329.
- (11) EVERETT, L. H., TREADWAY, K. W. J.: The use of galvanized steel reinforcement in building. 8.º Congreso Internacional de Galvanización en caliente. Londres, junio 1967, pág. 265.
- (12) CALLEJA, J.: Corrosión y Protección de las armaduras de hormigón armado. Primer Curso Monográfico sobre la corrosión en la Construcción y Procedimientos de Protección. Madrid, noviembre 1971.
- (13) REHM, G., LAMMKE, A.: Untersuchungen über Reaktionen des Zinks unter Einwirkung von Alkalien im Hinblick auf das Verhalten verzinkter Stähle im Beton. *Betonstein-Zeitung* n.º 6, 1970, pág. 360.
- (14) ISHIWAKA, T., CORNET, I., BRESLER, B.: Electrochemical study of the corrosion behavior of galvanized steel in concrete. Comunicación presentada al 4.º Congreso Internacional de Corrosión Metálica. Amsterdam, septiembre 1969.
- (15) HOFISOY, A., GUKILD, K.: Bond studies on hot dip galvanized reinforcement in concrete. *Journal A.C.I.* Marzo 1969, n.º 66, pág. 17.
- (16) RAJAGOPALAN, K. S., CHANDRASEKARAN, S.: Studies on protective coatings for concrete. *Indian Concrete Journal*, septiembre 1970, pág. 411.
- (17) DAVYDOV, S. S. y col.: Protección de estructuras de hormigón armado con recubrimientos poliméricos y de hormigón adicionado de polímeros. *Prom. Stroitelstvo* 1971, pág. 32.
- (18) FELIU, S.: Corrosión y protección metálica. Serie de artículos publicados en la revista "Corrosión y Protección" durante los años 1971 y 1972.
- (19) AMICARELLI, V., CARAMAZZA, R.: Empleo de inhibidores de corrosión en la protección de las armaduras del hormigón. *L'Industria Italiana del Cemento*, n.º 2, febrero 1968, pág. 67.
- (20) GOUDA, V. K., MONFORE, G. E.: A rapid method for studying corrosion inhibition of steel in concrete. *Journal P.C.A.* vol. 7, n.º 3, septiembre 1965, pág. 24.
- (21) TRIPLER, A. B., WHITE, E. L., HAYNIE, E. H., BOYD, W. K.: Methods for reducing corrosion of reinforcing steel. Report n.º 23. (National Coop. Highway Research Program) 1966.
- (22) FOUCAULT, M.: Etude de la corrosion des armatures. *Annales de l'I.E.T.B.T.P.* n.º 246, junio 1968, pág. 899.
- (23) TREADWAY, K. W. J., RUSSELL, A. D.: Inhibition of the corrosion of steel in concrete. *Higways and Publics Works*, agosto 1968, n.º 1.704, pág. 19.
- (24) ROBERTS, M. H.: Effect of admixtures on the composition of the liquid phase and the early hydration reaction in Portland Cement pastes. *Building Research Station (Current papers)* agosto 1968.
- (25) LAHODNY, O., NOBE, K.: Effect of benzoate and Cl⁻ ions passive iron in alkaline solutions. *Corrosion*. Junio 1971, pág. 239.
- (26) CIGNA, R., MARAGHINI, M., SCHIPPA, G.: Alluminati complessi di calcio idrati come inibitori di corrosione. *La Ricerca Scientifica*, Sep-Oct. 1965, n.º 5, pág. 1.113.
- (27) BOYD, W. K., TRIPLER, A. B.: Corrosion of reinforcing steel bars in concrete. *Materials Protection* octubre 1968, pág. 41.
- (28) LEWIS, J. I. M.: Sodium benzoate in concrete. *Civil Eng. and Publics Works Revue*, vol. 51, pág. 881, 1956.
- (29) KISHITANI, K.: Fundamental consideration in relation to corrosion of reinforcement in concrete. *Journal of the Faculty of Engineering. University of Tokyo*, vol. 30 n.º 4 (1970).