

Comportamiento del acero precorroído en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y en mortero de cemento. Posibilidades de rehabilitación

Behaviour of corroded steel in a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solution and in cement mortar. Possibility of rehabilitation

J. M. Miranda^(*), E. Otero^(**), J. A. González^(**) y L. S. Hernández^(*)

Recepción/Received: 22-III-06
Aceptación/Accepted: 12-VII-06

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan las respuestas de electrodos de acero, limpios y precorroidos, en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y en mortero de cemento, recurriendo para ello a técnicas gravimétricas, metalográficas y electroquímicas, esencialmente a medidas de resistencia de polarización. Se intenta encontrar respuesta a las siguientes dudas persistentes después de más de un siglo de utilización de las estructuras de hormigón armado (EHA): ¿qué velocidades de corrosión comprometen seriamente la durabilidad de las EHA? ¿La restauración de las condiciones iniciales de un hormigón correctamente fabricado garantiza la recuperación del estado pasivo en los refuerzos ya corroídos? ¿La utilización de inhibidores facilita la repasivación de los refuerzos? ¿Cambia la naturaleza de los productos de corrosión sustancialmente la respuesta de las armaduras ya corroídas? Los resultados obtenidos indican que la eficacia de las medidas preventivas resulta mucho más condicionada por el grado de corrosión ya exhibido por los refuerzos que por la naturaleza de los productos de corrosión.

Palabras clave: acero, mortero de cemento, corrosión, repasivación, técnicas electroquímicas.

SUMMARY

The present study compared the response of rust-free and corroded steel electrodes in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solutions and in cement mortar, essentially defined in terms of polarization resistance as measured with gravimetric, metallographic and electrochemical methods. Answers were sought for the following questions, which persist despite the use of reinforced concrete (RC) in building for over a century: At what corrosion rate is RC durability seriously compromised? Does restoration of the initial conditions in properly manufactured concrete guarantee repassivation of corroded steel? Does the use of inhibitors enhance repassivation? Does the nature of the corrosion products have any significant effect on the response of corroded steel reinforcement? The results obtained in indicated that the effectiveness of preventive methods is much more closely related to the degree of existing corrosion than to the nature of the corrosion products.

Keywords: steel, cement mortar, corrosion, repassivation, electrochemical techniques.

^(*) Instituto de Metalurgia, UASLP, México.

^(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Madrid (España).

1. INTRODUCCIÓN

El estado del arte sobre la durabilidad de las estructuras de hormigón armado (EHA) permite comprobar:

- La gran importancia de la corrosión de las EHA, desde los puntos de vista científico, económico y social (1-4).
- La durabilidad prácticamente ilimitada de las EHA pasivas (4-6).
- La dramática reducción de durabilidad de las EHA cuando se pierde el estado pasivo de los refuerzos (5, 6).
- Las causas de la pérdida del estado pasivo (3-6).
- El enorme coste de las reparaciones de las EHA dañadas por la corrosión de las armaduras (1, 2, 4).
- El interés inusitado que, como consecuencia de los puntos anteriores, se ha depositado en los métodos electroquímicos de rehabilitación (MER) de las EHA: la extracción electroquímica de cloruros (EEC) y la realcalinización electroquímica (RAE) (7-13).
- La certeza de que la EEC y la RAE son capaces de eliminar, en pocas semanas, las causas de la corrosión de las EHA (9-13).

El inusitado interés se centra preferentemente en la RAE y la EEC, por resultar, frente a los métodos tradicionales de reparación, mucho menos costosos y más respetuosos con el entorno ambiental y la salud de los operarios; y por su carácter temporal de corta duración, frente al carácter permanente y necesidad continuada de mantenimiento de la protección catódica (PC). Pero, desafortunadamente, no se ha podido encontrar en el estado del arte una respuesta totalmente satisfactoria a la cuestión fundamental:

"eliminadas las causas de la corrosión, ¿se detiene ésta en las EHA ya corroídas?"

En el presente trabajo, sin embargo, no se va a entrar en el análisis de los MER, sino a intentar la búsqueda de respuestas a cuestiones importantes, ya mencionadas en el resumen, que forman parte de la cuestión fundamental acabada de plantear, partiendo del hecho de que se suele acudir a los procedimientos de rehabilitación cuando se aprecian ya síntomas de deterioro en las EHA, en lugar de utilizarlos como métodos de prevención. Contando con esta realidad, se pretende conocer en qué medida la eficacia de la futura utilización de las medidas preventivas resultaría condicionada por la naturaleza u origen de los productos de corrosión, por el grado de deterioro previo de los refuerzos y por el momento de su aplicación.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL REALIZADO

2.1. Materiales

Para simular las respuestas de EHA deterioradas por corrosión a la RAE o la EEC se utilizaron electrodos de

1. INTRODUCTION

A review of the state of the art of reinforced concrete (RC) structure durability revealed:

- *The enormous scientific, economic and social importance of corrosion in RC structures (1-4).*
- *The practically unlimited durability of passive RC structures (4-6).*
- *The dramatic reduction of RC structure durability when the reinforcing steel is depassivated (5, 6).*
- *The causes of depassivation (3-6).*
- *The huge cost of repairing RC structures damaged by reinforcement corrosion (1, 2, 4).*
- *In light of the foregoing, the keen interest in electrochemical rehabilitation methods (ERM) for RC: electrochemical chloride extraction (ECE) and electrochemical realkalization (ER) (7-13).*
- *The certainty that ECE and ER can eliminate the causes of RC corrosion in a matter of weeks (9-13).*

ER and ECE have attracted particular interest for the substantially lower cost and greater respect for the environment and worker health afforded by these than conventional repair methods. Another important advantage is their short duration compared to the ongoing need for maintenance involved in cathode protection (CP). Unfortunately, however, the above review of the state of the art failed to provide a satisfactory answer to the core question:

"once the causes of corrosion are removed, can corrosion in corroded RC structures be arrested?"

The present paper does not analyze ERM, but rather pursues the answers to the important issues set out in the Abstract, all of which have a bearing on the above core question. The underlying assumption is that rehabilitation procedures are generally instituted when signs of RC deterioration have already been detected, rather than as preventive methods. With that premise as a starting point, the aim is to ascertain to what extent the effectiveness of future preventive measures is conditioned by the nature or origin of the corrosion products, the existing degree of steel deterioration and the timing of corrective action.

2. EXPERIMENTAL WORK PERFORMED

2.1. Materials

Rust-free and corroded steel electrodes were used to simulate deteriorated RC structure response to ER and

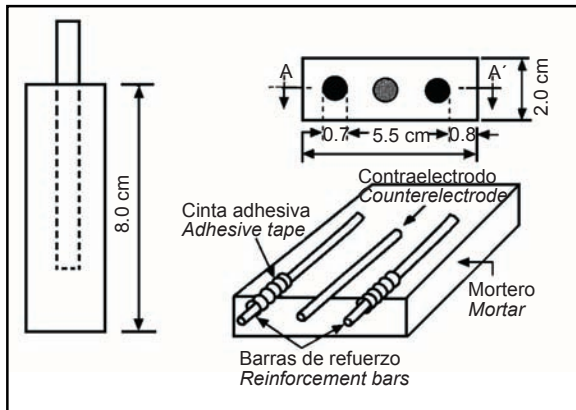


Figura 1a. Esquema de las probetas de mortero utilizadas para ensayar las barras limpias y precorroidas de armaduras de acero al carbono.

Figure 1a. Sketch of mortar specimens used to test rust-free and corroded carbon steel reinforcement bars.

acero limpios y con diferentes grados de precorrosión, ensayando una serie de ellos en pequeñas probetas de mortero de cemento Portland como las de las Figuras 1a y 1b (dependiendo de la forma de los electrodos), fabricadas con una relación, en peso, de cemento/arena/ agua = 1/3/0,5, curadas durante 28 días en cámara húmeda y mantenidas siempre a una elevada humedad relativa, aproximadamente del 95%, para garantizar velocidades de corrosión altas en el caso de que no se lograra repasar los electrodos precorroidos. Otra serie de muestras se expuso a la acción de soluciones saturadas de Ca(OH)_2 , que simulan, muy aproximadamente, la fase acuosa de la red de poros del mortero y del hormigón nuevos, es decir, sin carbonatar y sin adiciones de cloruros.

Tanto los ensayos en solución como en mortero se llevaron a cabo sin adiciones de cloruros al medio, para facilitar la repasivación de los electrodos precorroidos. Incluso en una serie de ensayos se utilizaron adiciones de nitrito sódico, inhibidor pasivante de reconocida eficacia para contrarrestar el efecto corrosivo de los cloruros o la carbonatación en las EHA (14, 15).

Para analizar el efecto de la cuantía y naturaleza de los productos de corrosión se utilizaron electrodos limpios, y precorroidos de las diferentes formas, las descritas a continuación:

- a) Electrodos (alambres) con una gruesa capa de productos de corrosión formada por la permanencia, durante muchos años, en morteros de cemento carbonatados (Figura 2) (13).
- b) Láminas de acero al carbono de 5x5 cm contaminadas con 500 mg de NaCl/m^2 y mantenidas luego durante periodos de tiempo crecientes en cámara de humedad. Muy aproximadamente el grado de precorrosión crecía linealmente con el tiempo, desde 89 hasta 1.243

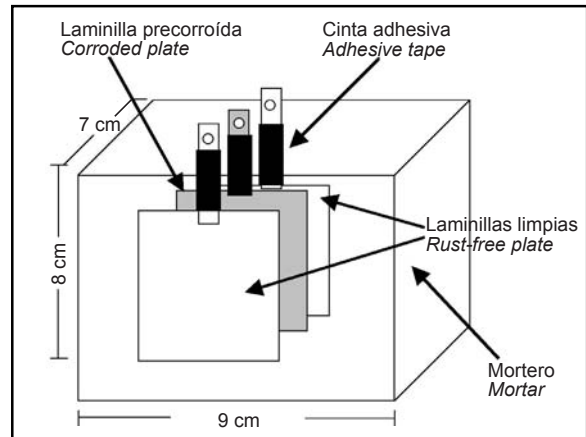


Figura 1b. Esquema de las probetas de mortero utilizadas para ensayar las laminillas limpias y precorroidas.

Figure 1b. Sketch of mortar specimens used to test rust-free and corroded plates.

ECE. A series of such electrodes were tested in small Portland cement mortar specimens such as illustrated in Figures 1a and 1b (whose size and shape were determined by the size and shape of the electrodes). These specimens, which had a cement/sand/water ratio, by weight, of 1/3/0.5, were cured for 28 days in a humidity chamber at an RH of approximately 95% to ensure high corrosion rates in the event that the corroded electrodes could not be repassivated. A second series of samples was exposed to the action of non-carbonated, chloride-free Ca(OH)_2 -saturated solutions to approximately simulate the aqueous phase of the pore network in new mortar and concrete.

Both the solution and mortar tests were conducted without adding chloride ions to the medium to facilitate the repassivation of corroded electrodes. In one set of tests the media contained a sodium nitrite solution, an inhibitor with passivating properties known to effectively curb chloride- and carbonate-mediated corrosion in RC (14, 15).

Rust-free and corroded electrodes of the types described below were used to analyze the effect of the quantity and nature of the corrosion products:

- a) *Electrodes (wires) with a thick layer of corrosion products formed over years of exposure to the action of carbonated cement mortars (Figure 2) (13).*
- b) *Five-by-five-cm carbon steel plates contaminated with 500 mg of NaCl/m^2 and stored for different periods of time in a humidity chamber. Corrosion increased approximately linearly with time, from 89 to 1,243 mg/dm^2 of corroded iron after one and 28*

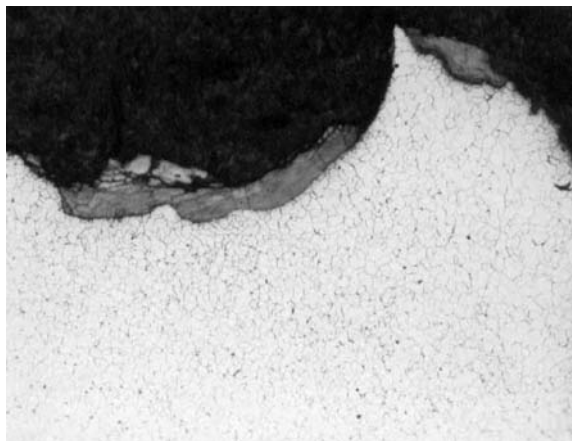


Figura 2. Micrografía de la interfase acero-productos de corrosión en el caso de refuerzos corroídos muchos años en mortero carbonatado.
Figure 2. Micrograph of the steel-corrosion product interface on reinforcing steel bar corroded after years of contact with carbonated mortar.

mg/dm² de hierro corroído para 1 día y 28 días de exposición, respectivamente. Se realizaron también determinaciones gravimétricas intermedias a 7 y 14 días (13).

- c) Redondos de acero para armar de 8 mm de diámetro, oxidados a temperaturas elevadas, concretamente a 550 °C o 650 °C (13).
- d) En todos los casos, como contraste del comportamiento de los electrodos precorroídos, se utilizaban otros similares recién decapados en una solución de HCl del 50%, inhibido con 4 g/l de hexametilentetramina, lavados a fondo en agua destilada y secados inmediatamente con aire a presión, para reproducir el comportamiento de las armaduras pasivas en cada medio de ensayo.
- e) Ocasionalmente, con fines comparativos, en una de las figuras se intercalan tres grados de precorrosión de redondos de acero para armar de 8 mm, expuestos accidentalmente a la acción del agua de mar (14).

2.2. Técnicas de medida

La evolución con el tiempo del comportamiento de los electrodos precorroídos y limpios (pasivos) se siguió a través de la medida del potencial de corrosión, E_{corr} ; de la resistencia de polarización, R_p , para calcular la velocidad de corrosión a partir de la ecuación de Stern y Geary (16); del trazado de las curvas de polarización; y de la respuesta a pulsos galvanostáticos de corta duración (17). Técnicas todas éstas que se aplicaron tanto a los ensayos en solución de $Ca(OH)_2$, como a los efectuados con las probetas de mortero esquematizadas en las Figuras 1a y 1b. En algunos de los ensayos se llevó a cabo también la medida del grado de precorrosión por gravimetría, con la finalidad de precisar el efecto de dicha variable sobre la posibilidad de repasivación en el sistema acero/hormigón. Todos los procedimientos anteriores, con la excepción de la medida del E_{corr} , permiten conocer el estado activo o pasivo de los refuerzos; es decir, la eficacia de los MER. Los E_{corr} se determinaron siempre con respecto al electrodo de calomelanos saturado.

days of exposure, respectively. Intermediate gravimetric readings were also taken after seven and 14 days.

- c) Steel reinforcing bars 8 mm in diameter, rusted at 550 or 650 °C (13).*
- d) In all cases, the behaviour of the corroded electrodes was contrasted with the behaviour of wires or plates acid-dipped in a 50% solution of HCl, inhibited with 4 g/l of hexamethyltetramine, thoroughly rinsed in distilled water and immediately dried under pressurized air to reproduce the behaviour of passive steel in each test medium.*
- e) For the purposes of comparison, one of the figures shows data for 8-mm steel reinforcement bars in three different stages of deterioration, corroded as a result of accidental exposure to sea water (14).*

2.2. Measurement techniques

Variations over time in the behaviour of corroded and rust-free (passive) electrodes was monitored by measuring corrosion potential, E_{corr} ; polarization resistance, R_p (to compute the corrosion rate from the Stern and Geary equation) (16); and the response to galvanostatic pulses (17); as well as by plotting the polarization curves. All these techniques were deployed for the electrodes immersed in both the $Ca(OH)_2$ solution and embedded in the mortar specimens illustrated in Figures 1a and 1b. The degree of corrosion was also measured with gravimetry in some tests to ascertain the effect of that variable on repassivation prospects in the steel/concrete system. With the exception of E_{corr} measurements, the above procedures all provide quantitative information on the active or passive state of the reinforcing steel: i.e., on the effectiveness of ERM. The reference used for the E_{corr} values was the saturated calomel electrode.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La Figura 3a muestra la evolución de las velocidades de corrosión (i_{corr}), de electrodos precorridos por carbonatación y limpios, en función del tiempo de inmersión en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin aditivos y con la adición de un 2% de NaNO_2 . Las i_{corr} de los electrodos precorridos llegan a ser casi 3 órdenes de magnitud mayores que las determinadas para los electrodos limpios. La adición del inhibidor no cambia significativamente la cinética de corrosión.

El comportamiento se reproduce, con ligeras variaciones, al pasar de la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al mortero de cemento (sin cloruros y sin carbonatar), como testimonia la Figura 3b, que reproduce la evolución en dicho medio de las i_{corr} , también de electrodos limpios y precorridos durante años en mortero carbonatado. De nuevo, las adiciones del inhibidor se muestran incapaces de repasar el acero con grados fuertes de precorrosión.

En la Figura 4 se comparan las curvas de polarización de los electrodos de la Figura 3b a los 2 años de permanencia en el mortero de cemento sin adiciones de nitritos. Puede comprobarse que, de manera similar a lo que ocurre con las i_{corr} , las respuestas en intensidad de las ramas anódicas de las curvas se diferencian aproximadamente dos órdenes de magnitud en un amplio margen de potenciales, dependiendo del estado inicial del acero, limpio o con una capa considerable de productos de corrosión.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

Figure 3a shows the corrosion rates (i_{corr}) for rust-free electrodes and electrodes corroded due to carbonation versus the time they were stored in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solutions, with and without 2% NaNO_2 . The i_{corr} findings for the corroded electrodes were nearly three orders of magnitude greater than the values found for rust-free electrodes. The inhibitor had no significant effect on corrosion kinetics.

This same behaviour was observed, with minor variations (see Figure 3b), in chloride-free, non-carbonated cement mortar, as shown by the variation in i_{corr} values in that medium for rust-free and carbonated mortar-corroded electrodes. Here also, the inhibitor proved to be unable to repassivate highly corroded steel.

Figure 4 compares the polarization curves for the electrodes in Figure 3b after two years in nitrite-free cement mortar. As in the case of the i_{corr} values, the intensity of the response of the anodic arms of the curves differed by approximately two orders of magnitude over a wide range of corrosion potential values, depending on whether the steel was initially rust-free or carried a substantial layer of corrosion products.

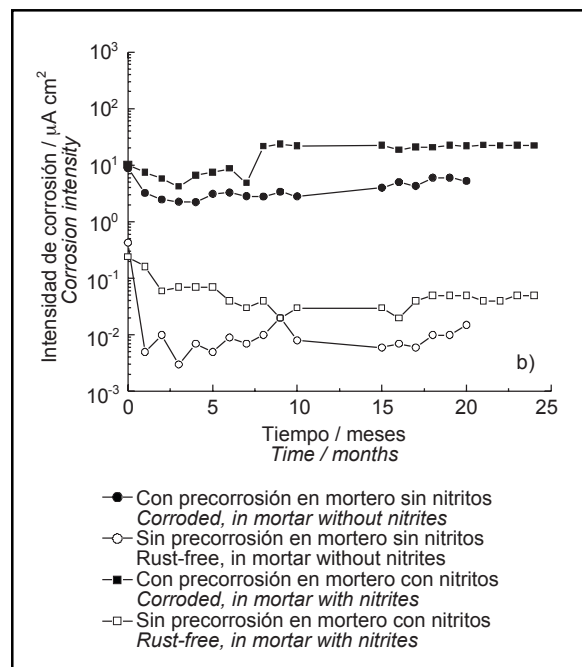
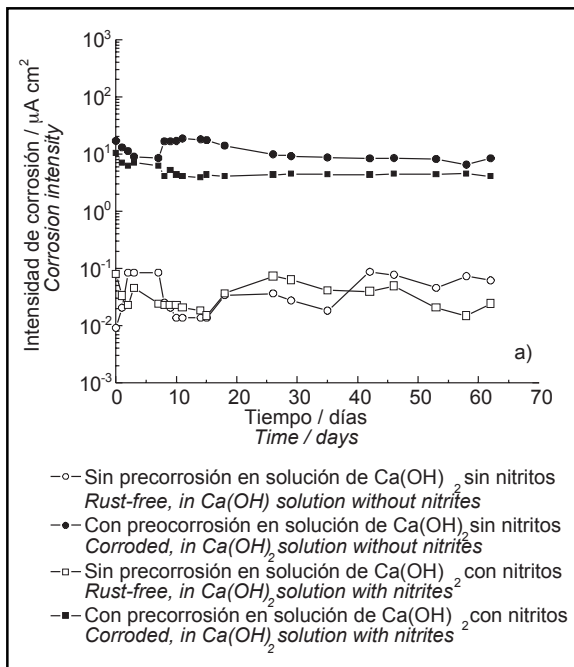


Figura 3. Evolución de las i_{corr} de alambres limpios y precorridos durante muchos años por carbonatación, sumergidos en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin adiciones y con un 2% NaNO_2 (a) y embebidos en morteros de cemento sin adiciones y con un 2% NaNO_2 (b).
 Figure 3. Variation of i_{corr} values in rust-free reinforcement and steel corroded for many years in a carbonated medium, after immersion in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solutions with and without 2% NaNO_2 (a) and embedded in cement mortars with and without 2% NaNO_2 (b).

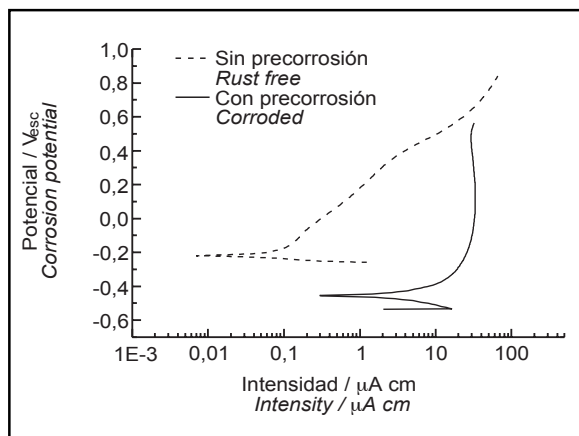


Figura. 4. Curvas de polarización de refuerzos de la figura anterior a los 2 años de permanencia en morteros de cemento sin cloruros ni nitritos.

Figure 4. Polarisation curves for the reinforcing steel from the preceding figure after 2 years in chloride- and nitrite-free cement mortar.

A resultados similares se llega por cualquier técnica cuantitativa de estimación de la cinética de corrosión, como es el caso de la aplicación de pulsos galvanostáticos de corta duración, que ofrecen procesos de atenuación de la señal de potencial de cinéticas muy diferentes, lentos en el caso de los electrodos pasivos y muy rápidos en el de los activos, como puede apreciarse en la Figura 5, para el caso de electrodos limpios y precorroidos al término de 2 años de permanencia en mortero sin adiciones de nitritos. Los pulsos permiten la medida directa de la constante de tiempo del sistema ($\tau = C R_p$) y la deducción, a partir de ella, de la velocidad de corrosión, inversamente proporcional a τ , en primera aproximación, es decir, inversamente proporcional a R_p (12, 17).

En la Figura 6 se intenta ofrecer una panorámica al lector del efecto del estado limpio o corroído de las armaduras, y de la procedencia o naturaleza de los productos de corrosión sobre las i_{corr} , mezclando resultados del trabajo presente con otros de diversas investigaciones previas (12-14). Se comparan las i_{corr} determinadas a los 30 días de inmersión en soluciones saturadas de $Ca(OH)_2$ y al año de permanencia en probetas de mortero, en ambos casos con y sin adiciones de nitrito, para comprobar su posible aportación a la recuperación del estado pasivo de los electrodos precorroidos. No importa demasiado que los productos superficiales de la precorrosión provengan del ataque durante muchos años de un mortero carbonatado (12, 13); de la contaminación superficial con cloruros y la subsiguiente exposición a una atmósfera húmeda (12, 13); del ataque por agua de mar (14); o de la oxidación a temperaturas elevadas de 550 °C o 650 °C (13); puede comprobarse que, en todos los casos, se producen grandes

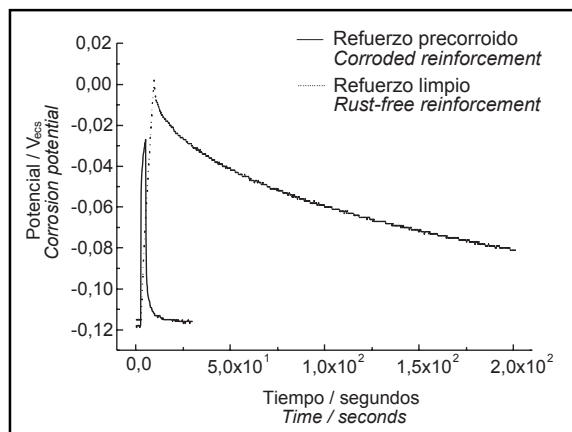


Figura 5. Respuestas a pulsos galvanostáticos de los refuerzos limpios y precorroidos de la figura anterior, a los 2 años de permanencia en el mortero de cemento sin adiciones de cloruros ni nitritos.

Figure 5. Response of rust-free and corroded reinforcing steel from the preceding figure to galvanostatic pulses after 2 years in chloride- and nitrite-free cement mortar.

Similar results were obtained regardless of the quantitative technique used to estimate corrosion kinetics, such as the galvanostatic pulse method. With this method, the signal denoting potential is attenuated at very different rates, slow for passive and very fast for active electrodes. Figure 5 gives an example of the results obtained for rust-free and corroded electrodes after two years in nitrite-free mortar. These pulses provide a direct measurement of the system time constant ($\tau = C R_p$), from which an initial estimate of the corrosion rate may be deduced, for it is inversely proportional to τ , and therefore inversely proportional to R_p (12, 17).

Figure 6 aims to provide an overview of the effect of reinforcement bar condition (rust-free or corroded) and the origin or nature of the corrosion products on i_{corr} values by combining the results of the present study with the findings of prior research (12-14). The i_{corr} values for steel immersed in $Ca(OH)_2$ -saturated solutions for 30 days were compared to the values found for electrodes embedded for one year in mortar specimens, in both cases with and without nitrite to verify the possible contribution of this inhibitor to repassivation in corroded electrodes. The cause of the corrosion found on the surface was of scant consequence, i.e., whether generated by: a long-term attack by carbonated mortar (12, 13); chloride contamination and subsequent exposure to a humid environment (12, 13); seawater attack (14) or oxidation at 550 or 650 °C (13); puede comprobarse que, en todos los casos, se producen grandes

diferencias entre las respuestas de los electrodos limpios y precorroidos, correspondiendo a los primeros $i_{\text{corr}} \approx 0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $\geq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a los segundos.

La Figura 7 pone en evidencia una estrecha relación entre el grado de precorrosión de los electrodos y las i_{corr} determinadas en los mismos a partir de las medidas de R_p , para el caso de soluciones saturadas de Ca(OH)_2 . Estrecha relación que se mantiene cuando el medio agresivo (o protector) es el mortero de cemento (12, 13), como prueban también, sin lugar a dudas, a pesar de la dispersión, los resultados de la Figura 8, en la que se han intercalado algunos datos de muestras accidentalmente precorroidas en agua de mar (14), que concuerdan aceptablemente con los resultados de la investigación presente.

4. DISCUSIÓN

4.1. Punto de partida

La importancia técnica, económica y social del sector de la construcción convierte el deterioro de las estructuras de hormigón, especialmente de las EHA, en el reto principal de la ingeniería civil en el mundo desarrollado (18). Adquiere, pues, inusitada importancia una predicción

former on the order of $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and for the latter of $\geq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Figure 7 reveals the existence of a close relationship between the degree of corrosion and the i_{corr} determined with R_p measurements in electrodes exposed to Ca(OH)_2 -saturated solutions. The same close relationship was observed when the aggressive (or protective) medium was cement mortar (12, 13). This can be clearly seen, despite the scattering, from the results in Figure 8. The data from samples accidentally corroded by sea-water (14) included in this figure concur reasonably well with the results of the present study.

4. DISCUSSION

4.1. Point of departure

In light of the technical, economic and social importance of the construction industry, concrete, and especially reinforced concrete, deterioration is the chief challenge facing civil engineering in the developed world (18). Hence early prediction of future damage is of key

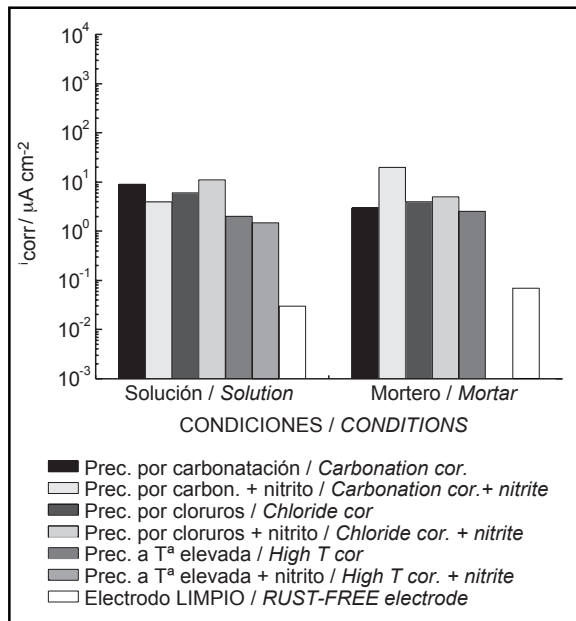


Figura 6. Panorámica de las i_{corr} al mes de inmersión en soluciones saturadas de Ca(OH)_2 y al año de permanencia en morteros de cemento sin y con adiciones de NaNO_2 , de electrodos limpios y precorroidos en distintos medios.
Figure 6. Overview of i_{corr} for rust-free and corroded electrodes in different media, after one month of immersion in a Ca(OH)_2 -saturated solution and one year in cement mortars with and without NaNO_2 .

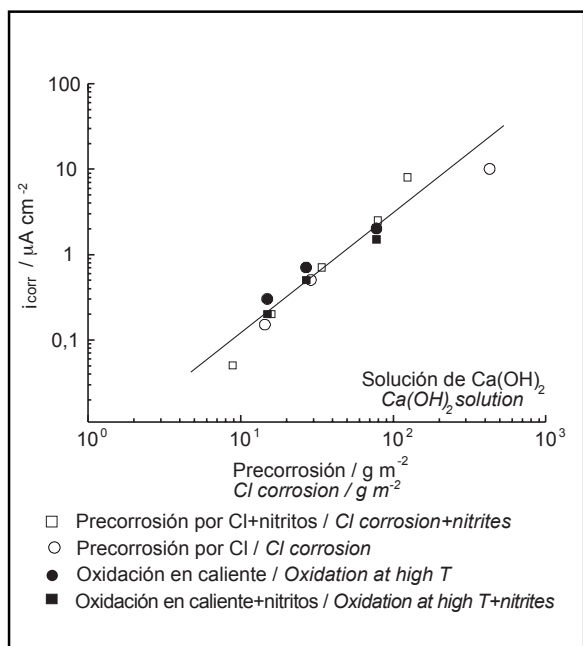


Figura 7. Relación de las i_{corr} a los 30 días de ensayo en soluciones saturadas de Ca(OH)_2 , sin y con adiciones de NaNO_2 , con el grado de precorrosión de los electrodos en diferentes medios.
Figure 7. Corrosion intensity vs degree of electrode corrosion in different media after 30 days of immersion in Ca(OH)_2 saturated solutions, with and without NaNO_2 .

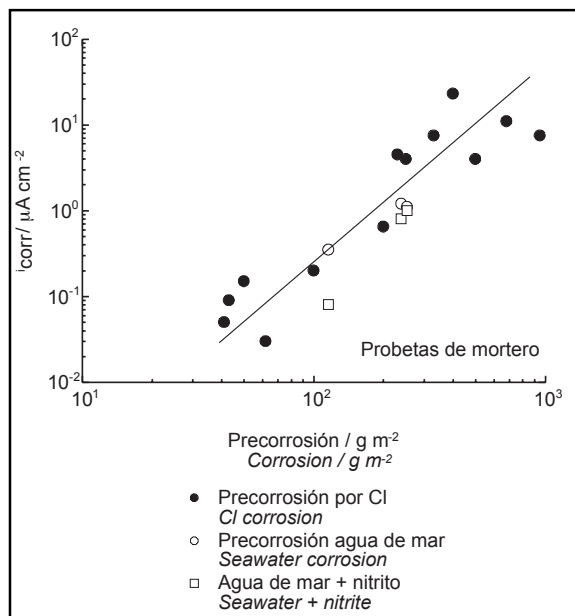


Figura 8. Relación de las i_{corr} con el grado de precorrosión de los electrodos en diferentes medios al año de permanencia en morteros de cemento sin y con adiciones de NaNO_2 .

Figure 8. Corrosion intensity versus degree of electrode corrosion in different media after one year in cement mortar with and without NaNO_2 .

precoz de los daños futuros, que permita adoptar medidas preventivas eficaces, mucho menos costosas que las medidas correctoras.

Desgraciadamente no hay apenas inspecciones preventivas en las EHA, porque no existe, entre los técnicos de la construcción, un reconocimiento generalizado de la importancia que pueden llegar a adquirir los daños por corrosión. La inmensa mayoría de las inspecciones se realizan sobre estructuras en las que los deterioros se han hecho ya evidentes.

En estas situaciones siguen planteándose controversias sobre cuestiones de enorme trascendencia práctica, como las enumeradas en el resumen. Cuestiones que deberían estar definitivamente resueltas hace mucho tiempo, pues el uso progresivamente acelerado de las EHA se difundió ya a partir de los primeros años del siglo XX.

Las condiciones impuestas en los ensayos aquí descritos reproducen las que se conseguirían después de una rehabilitación electroquímica perfecta, pues se enfrentan electrodos con diferentes grados de precorrosión con un electrolito igual que el de la red de poros de un mortero u hormigón recién fabricado, o bien directamente con el mortero sin carbonatar y sin contaminaciones de cloruros. Tales medios aseguran un poder repasivador que no se podría conseguir nunca en la práctica tras una RAE o una EEC, pues la primera sólo realcaliniza la fase acuosa de la red de poros pero no las

importance for the adoption of effective preventive measures, which are much less costly than corrective action.

Unfortunately, preventive inspection of RC structures is rare, because the extent of the damage that corrosion may cause is not generally acknowledged by construction engineers. The vast majority of inspections are conducted on structures after signs of deterioration have begun to appear.

In such situations, controversy continues to arise around questions of enormous practical importance, such as enumerated in the abstract. Such questions should have been resolved once and for all many years ago, for the use of RC has risen steadily since the early twentieth century.

The test conditions described here reproduced the conditions that would prevail after perfect electrochemical rehabilitation: electrodes with different degrees of corrosion were placed in contact with an electrolyte identical to the one in the pore network of recently manufactured mortar or concrete, or with non-carbonated, chloride free mortar. The repassivating potential thus created could never be achieved in practice with ER or ECE. Indeed, the former realkalizes the aqueous but not the carbonated phase of the pore network, while the latter lowers chloride contamination below the

fases sólidas carbonatadas, y la segunda reduce la contaminación en cloruros por debajo de los umbrales permitidos en las distintas normalizaciones, pero nunca los elimina totalmente. Por añadidura, en parte de los ensayos se ha recurrido al efecto pasivador complementario de un potente inhibidor de corrosión. *Quiere esto decir, que si no se consigue repasar así el acero precorroido, tampoco la RAE ni la EEC conseguirán repasar los refuerzos de las EHA dañadas por corrosión a las que se apliquen.*

4.2. ¿Qué velocidades de corrosión comprometen seriamente la durabilidad de las EHA?

La respuesta a esta cuestión debería ser obvia para los especialistas en corrosión. Sin embargo, sorprendentemente persisten puntos de vista muy diferentes entre unos investigadores y otros (13).

Para demostrar la realidad del riesgo que suponen para la durabilidad de las EHA velocidades de corrosión de los refuerzos aparentemente despreciables, basta tener presente que penetraciones de la corrosión inferiores a $100\ \mu\text{m}$ son suficientes para provocar el agrietamiento del recubrimiento de hormigón (19), y para exigir, dependiendo de la finalidad de la estructura, una reparación urgente de la misma. Considerando, pues, que $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ equivale a una penetración de la corrosión de $11,6\ \mu\text{m}/\text{año}$ en el caso del acero, i_{corr} mayores que este umbral reducirían drásticamente la durabilidad de las EHA, si se mantienen periodos prolongados de tiempo.

Las Figuras 3 y 6 ponen en evidencia que en electrodos fuertemente corroídos ni la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ni el mortero de cemento, en ambos casos sin cloruros y sin carbonatar, son capaces de garantizar la vuelta a $i_{\text{corr}} < 1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En consecuencia, ni la RAE ni la EEC, aplicadas a EHA ya corroídas, garantizan tampoco la durabilidad de las mismas.

4.3. ¿La restauración de las condiciones iniciales de un hormigón correctamente fabricado garantiza la recuperación del estado pasivo en los refuerzos ya corroídos?

Los resultados experimentales ponen de manifiesto respuestas muy distintas de los electrodos precorroidos y limpios frente a cualquier tipo de determinación cuantitativa de la cinética de corrosión; ya se trate de las velocidades de corrosión (i_{corr}) calculadas a partir de medidas de la resistencia de polarización (Figuras 3 y 6); ya de la aplicación de fuertes polarizaciones como las exigidas por el trazado de las curvas de polarización (Figura 4), que muestran respuestas en corriente típicas del estado activo en las muestras precorroidas y del estado pasivo en las limpias,

allowable thresholds set out in construction codes, but never eliminates them altogether. Moreover, the supplementary passivating effect of a powerful corrosion inhibitor was used in some of the tests. This means that if corroded steel is not repassivated under these conditions, neither ER nor ECE will be able to repassivate damaged reinforcing steel in RC structures exhibiting corrosion damage.

4.2. At what corrosion rates is RC durability seriously compromised?

The answer to this question should be obvious for corrosion specialists. And yet, surprisingly, differences of opinion persist among the various authors (13).

Suffice it to say, to illustrate the risk that apparently negligible corrosion rates entail for RC structure durability, that corrosion penetrations of less than $100\ \mu\text{m}$ may cause the concrete cover to crack (19); depending on the use to which the structure is put, this may require urgent repair. Given that $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ is equivalent to corrosion penetration at a rate of $11.6\ \mu\text{m}/\text{year}$ for steel, if persisting for any length of time, i_{corr} values over this threshold would drastically reduce RC structure durability.

Figures 3 and 6 show that neither the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solution nor the cement mortar (non-carbonated, chloride-free in both cases) can guarantee restoration of i_{corr} values to $< 1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in corroded electrodes. Consequently, neither ER nor ECE applied to corroded RC structures, guarantee their durability.

4.3. Does the restoration of the initial conditions in properly manufactured concrete guarantee repassivation of corroded steel?

Experimental results reveal very different responses for corroded and rust-free electrodes, regardless of the measure of corrosion kinetics used: corrosion rates (i_{corr}) computed from polarization resistance measurements (Figures 3 and 6); polarization curves (Figure 4) plotted after the application of high polarization conditions; or the responses obtained after applying galvanostatic pulses (Figure 5). All these techniques yield similar results, namely corrosion rates around two orders of magnitude higher for corroded than for rust-free

respectivamente; o bien de las respuestas obtenidas al aplicar pulsos galvanostáticos de corta duración (Figura 5). Cualquiera de las técnicas conduce a resultados similares, velocidades de corrosión unos dos órdenes de magnitud superiores para los electrodos fuertemente precorroidos que para los limpios. En consecuencia, es preciso contestar negativamente a la pregunta que inicia este apartado.

4.4. ¿La utilización de inhibidores facilita la repasivación de los refuerzos?

Los iones nitrito tienen un innegable efecto favorecedor de la repasivación en el caso de grados incipientes de precorrosión (13), $\leq 20 \text{ g/m}^2$ (Figura 7). Sin embargo, no pueden garantizar la repasivación del acero fuertemente precorroido, o incluso con precorrosiones intermedias (Figuras 7 y 8), que exhiben $i_{\text{corr}} \geq 1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ (Figuras 3 y 6), gravemente comprometedoras de la durabilidad de las EHA. En conclusión, las adiciones de nitritos pueden retrasar considerablemente el momento de la iniciación de la corrosión en estado activo por efecto de la carbonatación o de la penetración de cloruros (14, 15), pero resultan ineficaces para garantizar la repasivación de las superficies de acero con grados medios o elevados de corrosión.

4.5. ¿Cambia la naturaleza de los productos de corrosión sustancialmente la respuesta de las armaduras ya corroidas?

Todos los resultados sugieren una contestación negativa a la pregunta que encabeza este apartado. No importa que el medio corrosivo se trate de la solución que rellena la red de poros del mortero u hormigón (solución saturada de Ca(OH)_2), o del propio mortero, ni que los electrodos (refuerzos) hayan sido precorroidos por carbonatación, por efecto de los cloruros en la atmósfera, por la acción agresiva del agua de mar, o por oxidación en caliente, en todos los casos se obtienen sobre las superficies de acero sensiblemente corroidas $i_{\text{corr}} \geq 1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, características del estado activo, mientras que las superficies limpias exhiben $i_{\text{corr}} \leq 0,1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, propias del estado pasivo (Figuras 3 y 6). Tampoco importa que los distintos medios contengan o no adiciones de nitritos.

Se observa cierta dispersión de resultados (Figura 6), muy probablemente dependiente de los distintos grados de precorrosión en cada caso, pues la cuantía de la precorrosión superficial tiene un efecto evidéntísimo en las velocidades de corrosión determinadas por medidas de R_p , ya se trate de ensayos en solución (Figura 7) o en mortero de cemento (Figura 8). Cuanto mayor es el grado de precorrosión, más elevadas son las i_{corr} determinadas experimentalmente. Puede que el desarrollo superficial de los productos de corrosión, proporcional a la cuantía de los mismos, favorezca la semirreacción catódica de reducción y que ésta controle la cinética del proceso una

electrodes. Consequently, the answer to the above question is negative.

4.4. Does the use of inhibitors enhance reinforcing steel repassivation?

Nitrite ions have an indisputably favourable effect on repassivation in incipient corrosion (13): $\leq 20 \text{ g/m}^2$ (Figure 7). They cannot guarantee repassivation of highly or even moderately corroded steel, however, (Figures 7 and 8), with i_{corr} values $\geq 1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ (Figures 3 and 6), which severely compromise RC structure durability. In conclusion, nitrites can retard the initiation of corrosion in active states ensuing from carbonation or chloride penetration (14, 15), but they are ineffective in guaranteeing the repassivation of moderately or highly corroded steel surfaces.

4.5. Does the nature of the corrosion products have any significant effect on the response of corroded steel reinforcement?

All the results suggest a negative reply to the above question. Regardless of whether the corrosive medium was the solution filling the mortar or concrete pore network (Ca(OH)_2 -saturated solution) or the mortar itself; and of whether the electrodes (reinforcement bars) were corroded due to carbonation, atmospheric chlorides, the aggressive action of seawater or high temperature oxidation: in all cases perceptibly corroded steel surfaces, with $i_{\text{corr}} \geq 1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, characteristic of the active state, were obtained for the corroded steel, whereas the rust-free surfaces exhibited i_{corr} values $\leq 0.1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, characteristic of the passive state (Figures 3 and 6). The presence or otherwise of nitrites in the various media was likewise irrelevant.

Some degree of scattering was found in the results (Figure 6), very likely a consequence of the different degrees of corrosion in each case, since the quantity of steel with surface corrosion had an obvious effect on the corrosion rates determined by R_p measurements, in both the saturated solution (Figure 7) and cement mortar (Figure 8) tests. The higher the degree of corrosion, the higher were the experimental i_{corr} values. Surface development of the corrosion products, which is proportional to the quantity of these products, may favour the cathodic reduction reaction, which may, in turn, control process kinetics after depassivation. Figure 7,

vez que se pierde el estado pasivo. La Figura 7, en la que se relacionan grados de precorrosión cuidadosamente predeterminados con las i_{corr} medidas a los 30 días en soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pone en evidencia el acusadísimo efecto del grado de precorrosión sobre la velocidad de ataque del acero en medios que garantizan la pasivación rápida de los electrodos limpios.

Todo hace sospechar que la cuantía de los productos de corrosión tiene mucha más importancia que la naturaleza de los mismos (condicionada por el medio que provocó la precorrosión) en la velocidad de deterioro de los refuerzos en las EHA ya dañadas por corrosión. Si se observa la interfase acero/productos de corrosión de la Figura 2, no debe extrañar que el efecto pasivante casi inmediato de las soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o del mortero de cemento sobre las superficies de acero limpias (Figuras 3 y 6) se demore, o no llegue a producirse, bajo las costras de óxidos o hidróxidos de hierro, pues evidentemente no se produce el contacto directo del medio pasivante con la superficie metálica a pasivar.

5. CONCLUSIONES

- La elevada alcalinidad de las soluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o del mortero de cemento, que pasiva rápidamente las superficies limpias de acero, no asegura la repasivación de las armaduras con grados medios o elevados de precorrosión.
- El efecto de los iones nitrito, inhibidor pasivante de reconocida eficacia para prevenir el efecto de la carbonatación o de los iones cloruro en las EHA, resulta también insuficiente para repasivar a las superficies de acero con grados medios o elevados de precorrosión.
- No parece que el origen de los productos de corrosión tenga una influencia acusada sobre la probabilidad de repasivación de los electrodos ya corroídos.
- En cambio, existe una clara relación entre el grado de precorrosión de los refuerzos y las velocidades de ataque de los mismos al exponerlos a medios de probada eficacia pasivante de superficies recién decapadas.
- El cese de los daños está, pues, condicionado por el momento de aplicación de los remedios. Ni la RAE ni la EEC, aplicadas a EHA ya corroídas, garantizan la durabilidad de las mismas.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Fernández Canovas, M.: "Patología y Terapéutica del Hormigón Armado". 2ª Edición, Editorial Dossat S.A., Barcelona, 1984, pp. 443-473.
- (2) Martínez, R.: "Inhibidores decorrosión para hormigón armado", *Hormigón*, nº 38 (1998) 48.
- (3) Page, C. L. y Treadaway, K. W. J.: "Aspects of electrochemistry of steel in concrete", *Nature*, 297 (nº 5862) (1982) 109.
- (4) González, J. A.; Miranda, J. M.; Birbilis, N. y Feliu, S.: "Electrochemical techniques for studying corrosion of reinforcing steel: Limitations and advantages", *Corrosion*, 61 (2005) 37.

where carefully pre-determined degrees of corrosion are related to the i_{corr} measured after 30 days in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solutions, reveals the very acute effect of degree of corrosion on the rate at which the steel is attacked in media guaranteeing the rapid passivation of rust-free electrodes.

There is, then, every indication that the quantity of corrosion products plays a much greater role than the nature of the respective compounds (conditioned by the corrosion medium) in the rate of deterioration of reinforcing steel in corroded RC. After examining the steel/corrosion product interface shown in Figure 2, it should come as no surprise that the passivating effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solutions or cement mortar that is nearly immediate on rust-free steel surfaces (Figures 3 and 6) is delayed or non-existent underneath such a thick layer of iron oxides or hydroxides, where there is obviously no direct contact between the passivating medium and the metallic surface to be passivated.

5. CONCLUSIONS

- *The high alkalinity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solutions or cement mortar, which rapidly passivate rust-free steel surfaces, does not ensure the repassivation of moderately or highly corroded reinforcement.*
- *Nitrite ions, a passivating inhibitor known to effectively prevent the consequences of carbonation or chloride ion attack on RC structures, are likewise insufficient to repassivate moderately or highly pre-corroded steel surfaces.*
- *The origin of the corrosion products appears to have no material effect on the likelihood of repassivation of corroded electrodes.*
- *There is, on the contrary, a clear relationship between the degree of reinforcement corrosion and the rate of attack when the steel is exposed to media known to have a passivating effect on rust-free steel surfaces.*
- *Consequently, damage detention is thus dependent on the timing of application of the remedies. Neither ER nor ECE guarantees the durability of corroded RC structures.*

- (5) Browne, R. D.; Geoghegan, M. P. y Baker, A. F.: "Analysis of structural condition from durability results", *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, Ed. A.P. Crane. SCI, Londres, 1983, pp. 193-222.
- (6) Treadaway, K. W. J.; Macmillan, G.; Hawkins, P. y Fontenay, P.: "The influence of concrete quality of carbonation in Middle Eastern conditions-A preliminary study", *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*. Ed. A.P. Crane. SCI, Londres, 1983, pp. 101-118.
- (7) Slater, J. E.; Lankard, D. R. y Moreland, P. J.: "Electrochemical removal of chlorides from concrete bridge decks", *Mater. Perf.*, 15 (11) (1976) 21.
- (8) Elsener, B.; Molina, M. y Böhni, H.: "The electrochemical removal of chloride from hardened concrete paste", *Cem. Concr. Res.*, 23 (1993) 1095.
- (9) Mietz, J.: "Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures", *Publication nº 24 of the European Federation of Corrosion. The Institute of Materials*, Londres, 1998.
- (10) Sánchez, M. J.; Garcés, P. y Climent, M. A.: "Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: Estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento". *Mater. Construcc.*, nº 284, vol. 56 (2006), pp. 17-26.
- (11) Orellan, J. C.; Escadeillas, G. y Arliguie, G.: "Electrochemical chloride extraction: Efficiency and side effects", *Cem. Concr. Res.*, 34 (2004) 227.
- (12) Cobo, A.: "Comprobación de la eficacia de la realcalinización y de la extracción electroquímica de cloruros como métodos de rehabilitación de las estructuras corroídas de hormigón armado". *Tesis Doctoral*. Univ. Politécnica de Madrid, ETSICCP. Madrid, 2001.
- (13) Miranda, J. M.: "Análisis de las posibilidades de repasivación de las estructuras corroídas de hormigón armado". *Tesis Doctoral*, Univ. Complutense de Madrid, Fac. de Ciencias Químicas, Madrid, 2004.
- (14) González, J. A.; Ramírez, E.; Bautista, A. y Feliu, S.: "The behaviour of prerusted steel in concrete", *Cem. Concr. Res.*, 26 (1996), pp. 501-511.
- (15) González, J. A.; Algaba, S. y Andrade, C.: "Corrosion of Reinforcing Bars in Carbonated Concrete", *Br. Corros. J.*, 15 (3) (1980), pp. 135-139.
- (16) Stern, M. y Geary, A. L.: "Electrochemical polarization. I: A theoretical analysis of the shape of polarization curves", *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957), pp. 56-63.
- (17) González, J. A.; Cobo, A.; González, M. N. y Feliu, S.: "On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses", *Corros. Sci.*, 43 (2001), pp. 611-625.
- (18) Flis, J.; Pickering, H. W. y Osseo-Asare, K.: "Interpretation of impedance data for reinforcing steel in alkaline solution containing chlorides and acetates", *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 1921.
- (19) Andrade, C.; Alonso, C. y Molina, M.: "Cover cracking as a function of bar corrosion. Part I: Experimental test", *Mater. Struct.* 26 (1993) 453.

* * *