

# Influencia de la dosificación en cemento sobre la corrosión de armaduras, negras y galvanizadas provocada por la penetración de $\text{Cl}^-$ en el mortero (\*)

C. ANDRADE - Dr. Química Industrial - IETcc - Madrid (España)  
 G. JAUREGUI - Dr. Ing. - Universidad Católica de Santiago-Chile  
 J. A. GONZALEZ - Dr. Química Industrial - CENIM - Madrid (España)

## RESUMEN

En el presente trabajo se aborda el estudio de la corrosión de armaduras, tanto desnudas como galvanizadas, producida por la penetración de agua de mar en nueve calidades (dosificaciones y por lo tanto porosidades) diferentes de mortero de cemento portland en el que se embebieron redondos a tres profundidades (0,5-1,5-2,5 cm). Las probetas de  $7 \times 7 \times 7$  cm se conservaron sumergidas durante 1 año.

Para la evaluación de la velocidad de corrosión se a utilizado la Resistencia de Polarización, técnica que permite el seguimiento continuo de la despasivación progresiva que provocan los  $\text{Cl}^-$  al llegar a la armadura.

Se aportan resultados sobre la penetración de  $\text{Cl}^-$ , discutiéndose las relaciones encontradas entre: corrosión, % de  $\text{Cl}^-$ , porosidad y dosificación de cemento. Finalmente se compara el comportamiento frente a la corrosión de las armaduras de acero desnudo respecto de las galvanizadas.

## INTRODUCCION

Los cloruros son los agentes agresivos más peligrosos para las armaduras del hormigón. Su presencia en cantidad suficiente produce la rotura local de la capa pasiva que el acero desarrolla en la elevada alcalinidad aportada por el cemento.

El contenido en ion  $\text{Cl}^-$ , en la masa del hormigón armado y pretensado, está limitado rigurosamente por las normas de los distintos países; a pesar de ello el estudio de sus efectos sigue estando de actualidad entre los especialistas del hormigón, por su capacidad de penetración a través de la red de poros de los hormigones situados en ambientes marinos (1-3).

(\*) Este trabajo fue presentado en el 8.º Congreso Internacional de Corrosión Metálica, celebrado en Mainz (R. F. de Alemania) en septiembre de 1981.

Con el objetivo de mejorar el estado de conocimiento de este campo, aportando datos cuantitativos, se ha estudiado la velocidad de corrosión de armaduras negras y galvanizadas, embebidas en 9 morteros diferentes, que se conservaron parcialmente sumergidos en agua de mar artificial durante 1 año. Como técnica de medida de la cinética de corrosión se ha empleado la Resistencia de Polarización.

## METODO EXPERIMENTAL

### Materiales

Como armaduras se utilizaron redondos de un acero de construcción corrugado, con 0,25 % C, de 6 mm de diámetro nominal y 8 cm de longitud, a los que se aplicó, por inmersión en baño de cinc fundido, un recubrimiento de unas 60  $\mu\text{m}$ .

El área expuesta al ataque fue de 8  $\text{cm}^2$ , y la interfase aire/mortero/acero, y el tope inferior del acero, se aislaron con cinta adhesiva.

Se empleó un cemento P-450-ARI (4) de alta resistencia inicial (P.F. = 2,3 - R.I. = 1,0 -  $\text{SiO}_2 = 19,4$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,7$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,2$  -  $\text{CaO} = 62,5$  -  $\text{MgO} = 1,3$  -  $\text{SO}_3 = 3,4$  y Blaine = 4.699  $\text{cm}^2/\text{g}$ ). Como árido se utilizó una arena silícica de 2,5 mm de tamaño máximo.

### Tipo de probeta y condiciones de conservación

Se fabricaron probetas de mortero cúbicas de 7 cm de lado, con relaciones cemento/arena = 1/1 - 1/3 y 1/8 y, para cada una de ellas, relaciones a/c = 0,4 - 0,6 y 0,8. Se utilizó mortero en lugar de hormigón, debido a que su mayor porosidad total permite la obtención de datos significativos en tiempos más cortos.

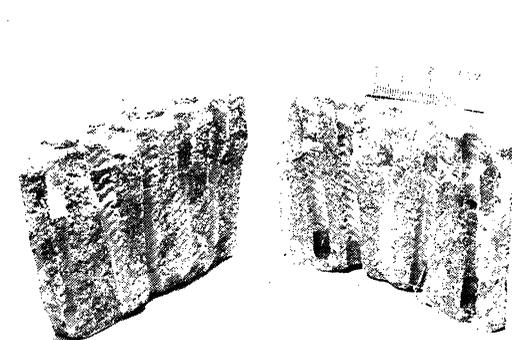


Fig. 1.—Aspecto de una probeta después de la extracción de los redondos al final del ensayo.

Se embebieron en diagonal 5 redondos: dos con 1 cm de recubrimiento, dos con 2,5 cm y el central con 3,5 cm de recubrimiento, como puede apreciarse en la figura 1, donde se muestra una probeta después de rota.

Debido a la pequeña altura de las probetas las sales se concentraron, en su parte superior, por un fenómeno de capilaridad. La penetración de los  $\text{Cl}^-$  se produjo así, no sólo lateralmente, sino también de arriba a abajo, y como la cinta aislante del acero penetraba en el mortero 1,5 cm, los cinco redondos de cada probeta se comenzaron a atacar casi al mismo tiempo, no pudiendo considerarse como variable en este estudio el espesor de recubrimiento utilizado.

Las probetas se curaron a 90 % de HR y  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  durante las primeras 24 h, y luego durante 20 días a 50 % de HR y  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . A los 21 días de edad se introdujeron en recipientes con agua de mar artificial fabricada según norma ASTM-D 1141-75 (5), en los que se conservaron durante 12 meses más.

### Técnicas

Se siguió la evolución de la corrosión con el tiempo a partir de medidas de la Resisten-

cia de Polarización, utilizando para la constante  $B$  de la fórmula de Stern un valor de 0,026 V. Se contrastaron las estimaciones electroquímicas con determinaciones gravimétricas. Detalles más precisos sobre el método pueden encontrarse en (6) (7).

La porosidad del mortero se calculó, mediante determinación previa de la densidad del hormigón, por pesada en seco y en húmedo.

Los  $\text{Cl}^-$  se determinaron sobre probetas gemelas sin redondos, por extracción en seco mediante perforación de 0,5 cm de profundidad y 0,8 cm de diámetro en la superficie lateral de las probetas tal y como muestra la figura 2. La extracción interior se efectuó por el mismo método previa rotura en dos mitades de la probeta (figura 3); la muestra así extraída se desecó y se valoraron los  $\text{Cl}^-$  totales y solubles en agua, por el método de Mohr.

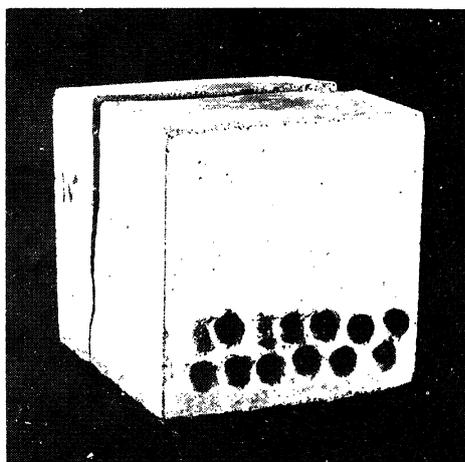


Fig. 2.—Perforaciones laterales efectuadas en las probetas para extraer la muestra en la que se determinó la proporción de  $\text{Cl}^-$ .

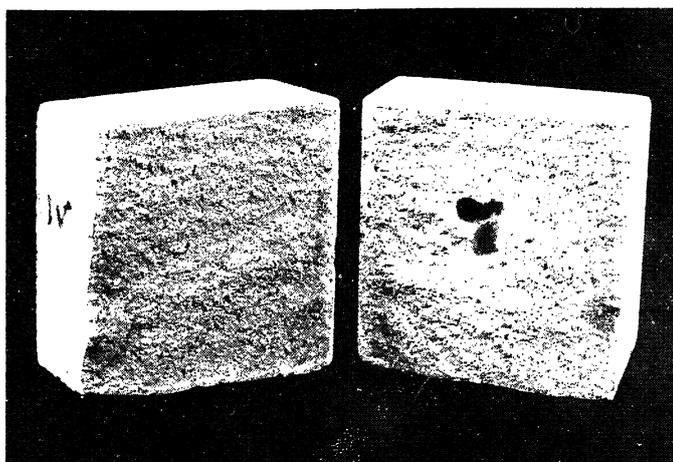


Fig. 3.—Perforaciones efectuadas en el interior de las probetas para extraer la muestra en la que se determinó la proporción de  $\text{Cl}^-$ .

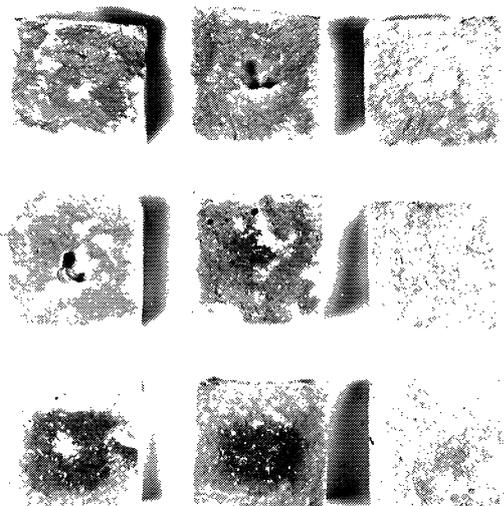


Fig. 4.—Resultados obtenidos con el método colorimétrico de determinación de  $\text{Cl}^-$  sugerido por Collepari y otros en (11).

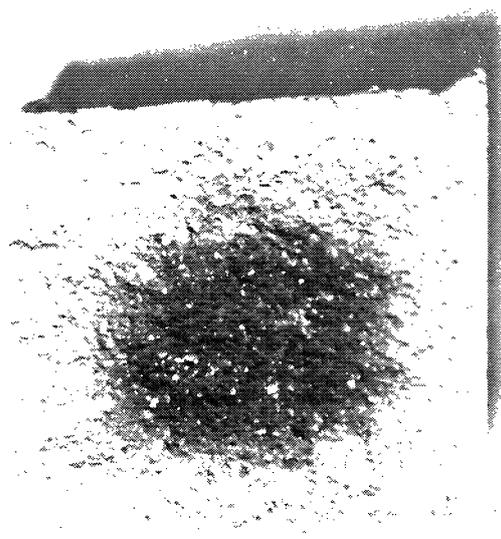


Fig. 5.—Una ampliación de la figura anterior para el caso del mortero de relación  $a/c = 0,4$  y  $c/ar = 1/3$ .

También se efectuó a los 6 meses una determinación colorimétrica de la profundidad de penetración de los  $\text{Cl}^-$ , según el método sugerido por Collepari, Marcialis y Turriziani en (11); los resultados se muestran en la figura 4 y en más detalle para el mortero (0,4-1/3) en la figura 5. La parte blanquecina corresponde a la reacción del  $\text{NO}_3\text{Ag}$  con el  $\text{Cl}^-$  existente en el mortero. Este método colorimétrico da resultados ilustrativos sólo para los morteros más compactos.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 6 se muestran las porosidades obtenidas en los 9 morteros ensayados, que varían entre el 16 % para el mortero 1/3 - 0,4 y el 38 % para el 1/1 - 0,8.

Las porosidades menores se sitúan en la parte central del gráfico, debido a que los morteros 1/8 - 0,4 y 1/1 - 0,8 por motivos opuestos (muy seco el primero y excesivamente fluido el segundo) no permitían una compactación adecuada. Asimismo, mientras en los morteros 1/3 y 1/1 la porosidad aumenta con la relación a/c como era de esperar, en el 1/8 pasa lo contrario, debido a la aludida dificultad de compactación, pues con las dos relaciones a/c más pequeñas, debido al bajo contenido en cemento, la mezcla resultó muy seca y poco trabajable.

En la figura 7 se ha representado, en función de la profundidad, el % de  $\text{Cl}^-$  totales/muestra seca de mortero molido, al cabo de los 12 meses de inmersión en el agua de mar [los  $\text{Cl}^-$  solubles en agua (libres) no se han representado en la figura 8, y su proporción oscila entre el 75 %, y 98 % de los totales].

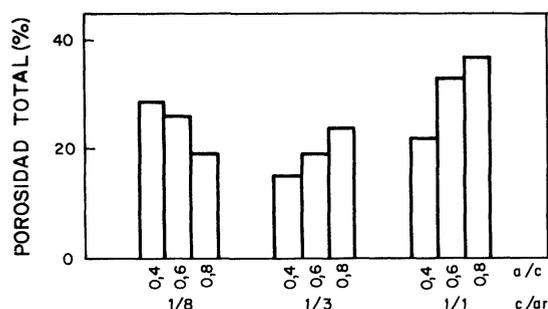


Fig. 6.—Porosidades totales de los nueve morteros ensayados.

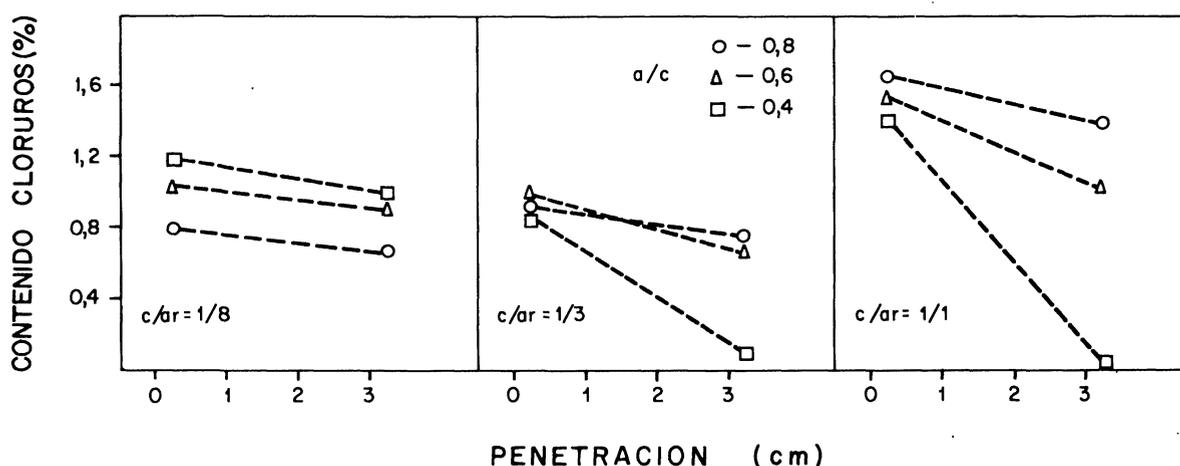


Fig. 7.—Proporción de  $\text{Cl}^-$  que ha penetrado en los morteros en los 12 meses de exposición al agua de mar.

Puede deducirse que la cantidad de  $\text{Cl}^-$  presente en la capa más superficial de la probeta depende fundamentalmente de la relación cemento/arena y no parece existir una

relación directa con la porosidad y/o relación a/c. La situación cambia sin embargo si se observan las proporciones de  $\text{Cl}^-$  que han logrado penetrar en el interior del mortero (3 - 3,5 cm), en las que aparece como determinante la relación a/c, especialmente la 0,4 en los morteros 1/1 y 1/3, mientras que la relación a/c no influye tan apreciablemente en el mortero 1/8. Asimismo existe una relación entre porosidad y permeabilidad a los  $\text{Cl}^-$ , si bien no hay proporcionalidad cuantitativa.

La no proporcionalidad entre porosidad y permeabilidad puede tener uno de sus orígenes, en la diferente proporción de microporos y macroporos que se dan entre dos morteros con idéntica porosidad total, pero con distinto contenido en cemento. Un mayor contenido en cemento supone, además de una mayor proporción de microporos (barrera física), unas posibilidades mayores de interacción química o físico-química (adsorción) del ion  $\text{Cl}^-$ , preferentemente con los aluminatos del cemento.

De estos resultados puede deducirse que existen dosificaciones que retrasan la penetración de los  $\text{Cl}^-$  de forma bastante eficaz, y que es posible, por lo tanto, proyectar hormigones lo suficientemente poco permeables como para que los  $\text{Cl}^-$  no lleguen a la armadura en cantidad suficiente para despasivar al acero (umbral crítico de  $\text{Cl}^-$ ), al menos durante el período de vida para el que se proyecta la estructura. Es precisamente la relación a/c = 0,4 con dosificaciones ricas en cemento, una de las recomendaciones que acertadamente recogen las normas de algunos países, el CEB y la FIP (8), para hormigones situados en ambientes marinos.

Así pues, la penetrabilidad del ion  $\text{Cl}^-$ , a igualdad de espesor de recubrimiento, es dificultada de forma decisiva por altos contenidos en cemento, relaciones a/c cercanas a 0,4 y compactación adecuada con baja porosidad total resultante.

En la figura 8 se muestran las pérdidas de peso sufridas por los redondos durante todo el período de exposición, deducidos de los datos electroquímicos para los 9 morteros ensayados (se da la resultante de la media aritmética de los cinco redondos embebidos en cada probeta). En la parte superior de la figura se muestran los correspondientes al acero negro, y en la inferior los relativos a los galvanizados. La zona sombreada en negro corresponde al período de 21 días de curado en atmósfera del 50 % humedad relativa previo a ser introducidas las probetas en el agua de mar; la zona rayada corresponde a los dos primeros meses de inmersión, y la zona en blanco corresponde a los restantes 10 meses que duró el ensayo.

En el acero negro, que se encuentra perfectamente pasivado en el momento de ser introducido en el agua de mar, durante los dos primeros meses se produce una activación que

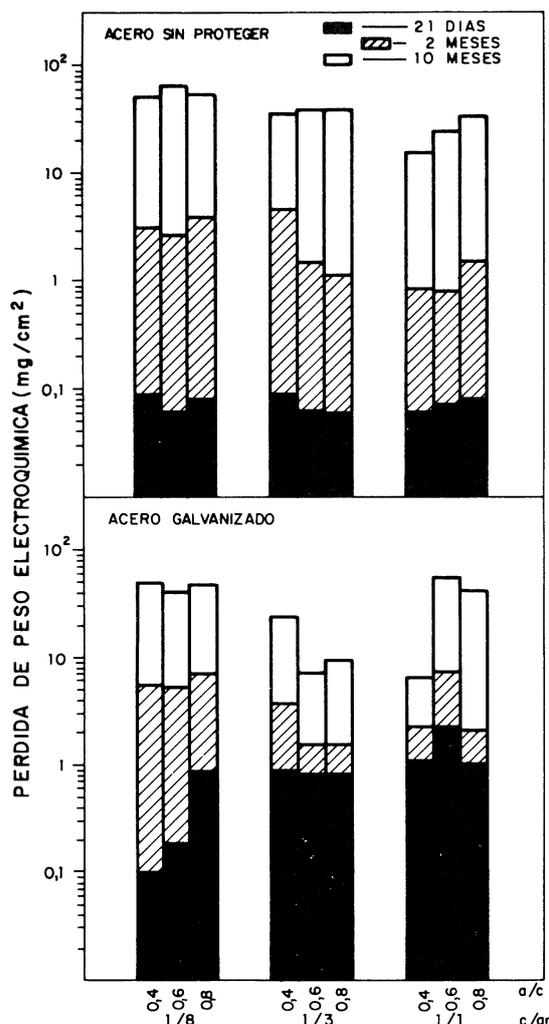


Fig. 8.—Pérdidas de peso electroquímicas.

es más notable para los morteros 1/8 - 0,4 - 0,6 - 0,8 y 1/3 - 0,4 e inapreciable para el 1/1 - 0,4, produciéndose una corrosión creciente hasta el final del ensayo. En el caso del galvanizado, en concordancia con resultados anteriores (9) las pérdidas de peso son notables en las primeras tres semanas de curado, excepto para el mortero 1/8 - 0,4, muy seco y con poco contenido total de cemento; sin embargo la situación se invierte durante los primeros dos meses de inmersión y posteriormente hasta la finalización del ensayo. La dosificación más protectora con ambos tipos de armaduras resulta la de 1/1 - 0,4.

En la figura 9 se muestra el aspecto de la probeta 1/8 - 0,6 que tenía embebidos redondos de acero sin proteger, al término del ensayo, en la que es claramente visible el óxido de hierro de color marrón-pardo. En la fig. 10 se muestra el aspecto de la probeta del mismo mortero pero para el caso del acero galvanizado, en las huellas de los redondos se aprecia una ligera capa blanca que corresponde a los productos de corrosión del cinc.

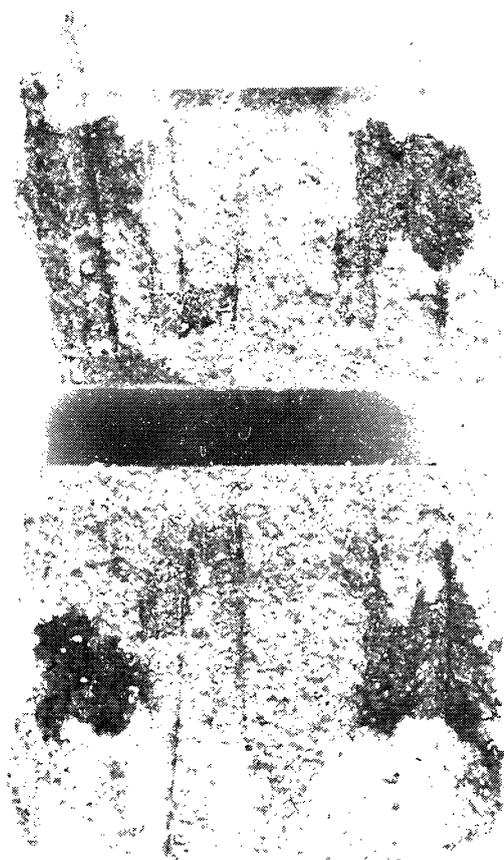


Fig. 9.—Aspecto del mortero de relación  $c/ar = 1/8$  y  $a/c = 0,6$  que tenía embebidos redondos de acero sin proteger, al término del ensayo.

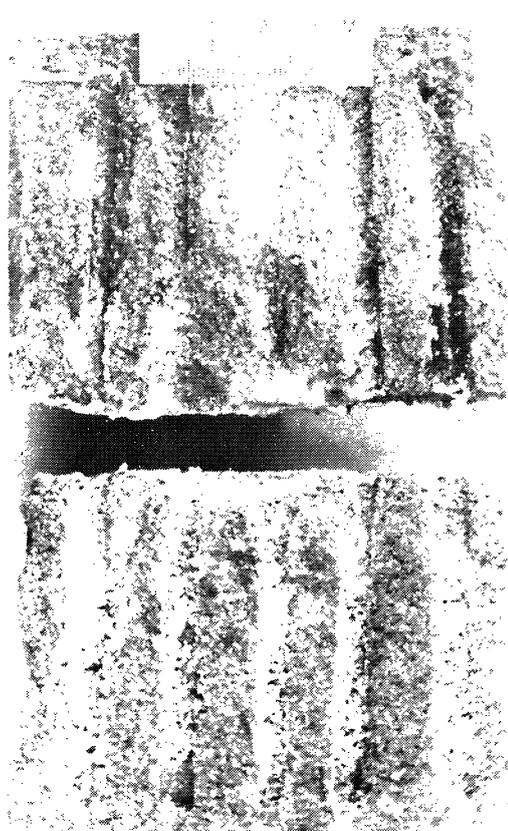


Fig. 10.—Aspecto del mismo mortero mostrado en la figura anterior, pero que tenía embebidos redondos galvanizados.

Fotos: J. J. López del Amor.  
IETcc

Para largas permanencias en ambientes marinos, donde no se pueda garantizar una eficaz y total impermeabilidad del hormigón, las armaduras galvanizadas aquí ensayadas muestran un comportamiento mejor que las similares de acero negro, presentando menores  $I_{corr}$  a igualdad de proporción de  $Cl^-$ , o lo que es lo mismo, el galvanizado soporta un umbral de  $Cl^-$  superior al que soporta el acero negro.

Este comportamiento se puede apreciar más claramente en la figura 11, donde se han representado las  $i_{corr}$  (media aritmética de los cinco redondos embebidos en cada probeta) justo a los 12 meses de inmersión. En todos los casos la velocidad de corrosión del acero negro es bastante superior a la del galvanizado, siendo la dosificación más favorable la 1/1 - 0,4.

Se puede concluir, que el umbral crítico de  $Cl^-$  no se puede expresar como único y de forma general, sino que es preciso definirlo para cada tipo de acero, de cemento y proporción de éste en el hormigón.

Son pues la PERMEABILIDAD y el UMBRAL de  $Cl^-$ , las variables que es necesario conjugar para conseguir un hormigón que en conjunto proporcione durabilidad a la armadura.

A título de ejemplo se ha representado en la figura 12 el comportamiento de redondos de acero desnudo y galvanizado en el mismo tipo de mortero (relaciones  $c/ar = 1,3$  y  $a/c = 0,6$ ), es decir, bajo concentraciones medidas semejantes de cloruros.

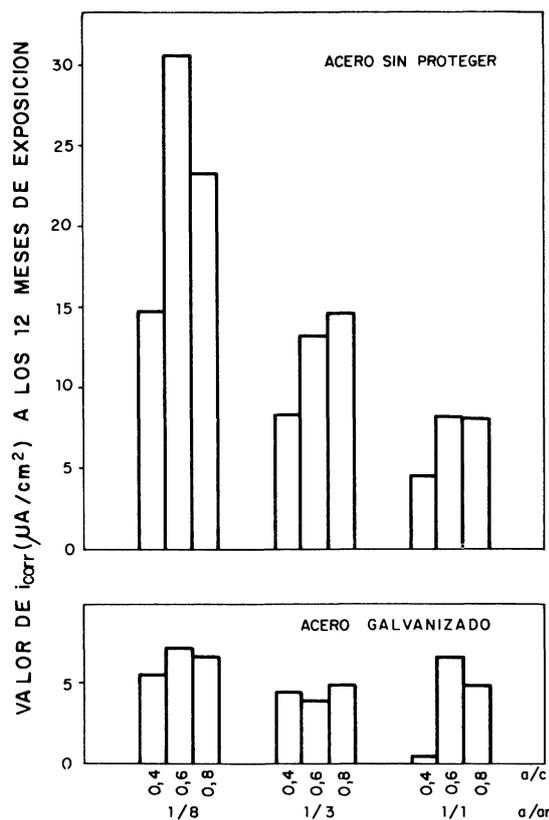


Fig. 11.—Valor de la  $i_{corr}$  a los 12 meses de inmersión de los morteros en el agua de mar.

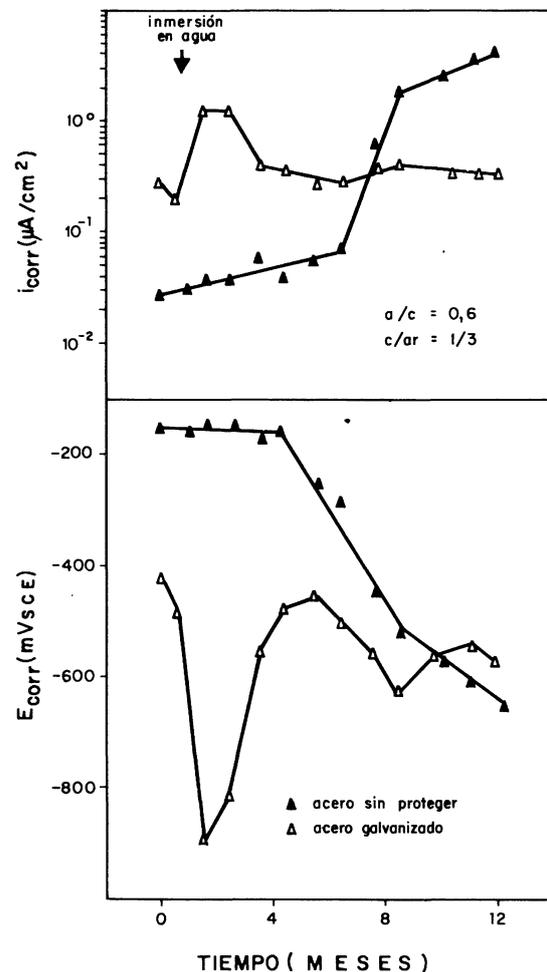


Fig. 12.—Variación de la  $i_{corr}$  y del  $E_{corr}$  con el tiempo para los redondos embebidos en el mortero de relación  $c/ar = 1/3$  y  $a/c = 0,6$ .

Puede apreciarse que el acero negro parte de un estado pasivo, puesto de relieve por  $i_{corr}$  despreciables y  $E_{corr}$  relativamente nobles, que se rompe antes (a menos concentraciones de cloruros) de que los cloruros aceleren sensiblemente la corrosión de los redondos gal-

vanizados, pasando de corroerse mucho menos que éstos, a hacerlo  $10 - 10^2$  veces más.

En relación con la figura 12, la tabla 1 recoge el tiempo, en días, requerido por cada tipo de armadura en los 9 morteros ensayados, para superar una  $i_{\text{corr}} = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  inadmisibles. No cabe duda que la disminución de la relación a/c y el aumento de la relación c/a contribuyen a retrasar la aparición de altas velocidades de corrosión (a aumentar el umbral de cloruros), ni de que el tipo de galvanizado ensayado es, a la larga, muy superior al acero desnudo.

TABLA 1

Relación a/c	1/1			1/3			1/8		
Relación a/c	0,4	0,6	0,8	0,4	0,6	0,8	0,4	0,6	0,8
Acero negro	108	108	108	40	77	108	1	1	1
Acero galvanizado	365	264	264	20	309	309	1	6	1

Se quiere hacer constar finalmente que, como se ha probado con anterioridad (6) (7), la concordancia entre las estimaciones electroquímicas de la corrosión y las determinaciones gravimétricas de la misma es muy aceptable, sin exceder los límites de error señalados en sus comienzos por Stern y Weisert (10).

## CONCLUSIONES

- 1.º Las armaduras galvanizadas aquí utilizadas, han presentado un comportamiento mejor frente al ataque de los  $\text{Cl}^-$  del agua de mar, que las de acero sin proteger: su velocidad de corrosión es menor y decrece con el tiempo mientras que la del acero sin proteger aumenta.
- 2.º Actuando sobre la PERMEABILIDAD del hormigón (que disminuye al aumentar la dosificación en cemento y con relaciones a/c = 0,4) y sobre el UMBRAL de  $\text{Cl}^-$  (que depende del tipo de acero, cemento y proporción relativa de éste) se puede llegar a garantizar durabilidades en concordancia con las vidas en servicio exigidas a cada estructura.
- 3.º La Resistencia de Polarización demuestra una vez más ser una herramienta muy útil para seguir la cinética de corrosión de las armaduras embebidas en el hormigón.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) O. E. GJØRV y Ø. VENNESLAND: Cement and Concrete Res. 1979, 9, 229.
- (2) A. W. BEEBY: Int. Symposium on the behaviour of Offshore concrete structures. Brest, France, Oct. 1980.
- (3) W. H. HART, B. A. VOSHARDT y A. M. ROSENBERG: NACE Meeting, Canada, April 1981.
- (4) RC-75: Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cemento. Ministerio de Obras Públicas, Madrid, 1975.
- (5) ASTM D 1141-75: Annual Book 1978, Part 31, 909.
- (6) C. ANDRADE y J. A. GONZALEZ: Werkst. Korros, 1978, 29, 515.
- (7) J. A. GONZALEZ, S. ALGABA y C. ANDRADE: Brit Corros. J. 1980, 15, 135.
- (8) Fédération Internationale de la Précontrainte. Recommendations for the design and construction of concrete sea structures. July 1977. Third edition.
- (9) J. A. GONZALEZ y C. ANDRADE: Revista de Metalurgia 1979, 15, 83.
- (10) M. STERN y E. D. WEISERT: Proc. Am. Soc. Test. Mat. 1959, 59, 1280
- (11) M. COLLEPARDI, A. MARCIALIS, R. TURRIZIANI: Il Cemento 4 (1970) 157.