

ESTUDIO DE CORROSIÓN DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO EN AMBIENTE ANÓXICO

E. García¹, N. Rebolledo¹, J. Torres,¹ R. Arrabal,² J. Sánchez¹

¹Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC) C/Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid (e.garcia@ietcc.csic.es)

²Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de las Ciencias, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid

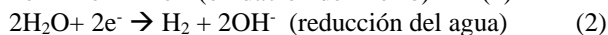
Resumen: El número de estructuras de hormigón armado sometidas a ambientes anóxicos está creciendo exponencialmente en los últimos años. Un ejemplo de estas estructuras son las plataformas *off-shore* o los almacenamientos geológicos profundos. El objetivo principal de este trabajo se basa en el estudio del comportamiento de estas estructuras frente a la corrosión. En este estudio se han fabricado varias probetas de hormigón con diferentes contenidos de cloruros, en las que ha sido embebida una barra de acero. Para la determinación de la velocidad de corrosión se han utilizado 3 técnicas electroquímicas. Los resultados obtenidos han permitido verificar que el proceso de corrosión está dominado por un control catódico, dominado por la reacción de evolución del hidrógeno. Del mismo modo, se ha observado, que independientemente del contenido de cloruros de las probetas, existe una corriente límite de corrosión, la cual es $0.98 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Palabras clave: corrosión, anóxico, hormigón armado, cloruros, off-shore.

1. INTRODUCCIÓN.

La principal causa de deterioro y, por tanto, de la reducción de la vida útil de las estructuras de hormigón armado es la corrosión [1-3]. Esto genera unos costes económicos enormes debido tanto a reparación como a mantenimiento [4-6]. Dos ejemplos particulares son las estructuras *off-shore* y los almacenamientos geológicos profundos, los cuales se caracterizan por una baja disponibilidad de oxígeno, así como una elevada concentración de cloruros a la altura de la armadura [7, 8].

En estos ambientes en los que la disponibilidad del oxígeno es tan limitada, las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Son varios los autores que han demostrado que existe un deterioro apreciable de las estructuras sumergidas [9]. En estos estudios, se han registrado potenciales de corrosión muy bajos, incluso inferiores a $-1.0 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, lo cual sugiere que en estos casos existe un control catódico del proceso de corrosión.

En estudios de corrosión de hormigón armado suelen utilizarse ensayos de polarización potenciodinámicos. Los parámetros de mayor interés que se extraen son el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión. En procesos en los que únicamente existe polarización por activación, la densidad de corriente de corrosión se relaciona con la densidad de corriente medida a través de la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \cdot \left(10^{\frac{V-E_{corr}}{b_a}} - 10^{\frac{-(V-E_{corr})}{b_c}} \right) \quad (3)$$

Donde i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) es la densidad de corriente libre neta, la cual es la suma de la componente anódica y catódica respectivamente (i_a e i_c); i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) es la densidad de corriente de corrosión; V (V) es el potencial del acero; E_{corr} (V) es el potencial libre de corrosión; b_a y b_c (V dec^{-1}) son las pendientes de Tafel, anódica y catódica respectivamente. De forma convencional, la corriente anódica se considera positiva, mientras que la catódica, negativa.

El objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero embebidas en hormigón con diferentes contenidos de cloruros y en condiciones anóxicas.

2. METODOLOGÍA.

2.1 Muestras y condiciones de ensayo

Para la realización de este trabajo se han fabricado 6 probetas cúbicas de $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ de hormigón con un cemento tipo I 42.5 R. La relación agua cemento utilizada fue de 0.45. El agua de amasado utilizada en dicha fabricación contiene una concentración creciente de cloruros, en forma de cloruro sódico (NaCl), desde el 0% en masa (w/w) hasta el 2% w/w, referidas a peso de cemento. De esta forma, las probetas E01 y E02 no contienen cloruro en el agua de amasado, mientras que las probetas E11 y E12, y E21 y E22 contienen un 1 y un 2% w/w Cl⁻, respectivamente. Las probetas se fabricaron por duplicado.

Además, en todas las probetas fue embebida una barra de acero de calidad B500SD de 6 mm de diámetro, con una ventana de exposición de aproximadamente 9.7 cm^2 .

Tras un día de curado en cámara húmeda, las probetas fueron desmoldadas e introducidas en una disolución 30

g/L de NaCl para la realización de los ensayos electroquímicos. El conjunto entero fue introducido en una cámara de guantes en la que el oxígeno es desplazado mediante una corriente de nitrógeno. El contenido de oxígeno en la cámara de guantes se ha determinado de forma indirecta con la medida del CO₂.

2.2. Técnicas electroquímicas utilizadas

Como se ha explicado anteriormente, este experimento ha tenido lugar en condiciones anóxicas. Para verificar la ausencia de oxígeno se han realizado cronoamperometrías a -750 y -850 mV_{Ag/AgCl}. Los resultados se muestran en la **Figura 1** y revelan que el contenido de oxígeno es despreciable, dado que valores de corriente próximos a cero o positivos indican un comportamiento anódico del acero.

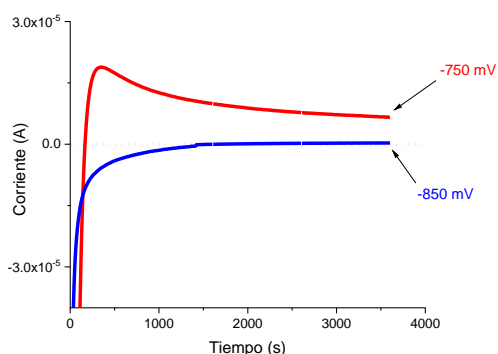


Figura 1. Cronopotenciometría a -750 y -850 mV Ag/AgCl.

La evaluación del comportamiento electroquímico de las probetas se ha llevado a cabo mediante 3 técnicas que son la resistencia a la polarización lineal (LPR), impedancia de espectroscopia electroquímica (EIS) y cronoamperometría (CP). Las tres técnicas proporcionan el valor de potencial de corrosión a circuito abierto (OCP) y el valor de resistencia a la polarización (R_p), pero sólo las dos últimas proporcionan el valor de la caída óhmica (R_Ω). Todas las técnicas han sido realizadas con un equipo potenciostato-galvanostato PGSTAT204 de la marca Metrohm Autolab. La celda electroquímica utilizada consiste en: hormigón saturado como medio, barra de acero como electrodo de trabajo, malla metálica de acero inoxidable como contra-electrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo durante un periodo de 232 días con muestras duplicadas.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Velocidad de corrosión

En la **Figura 2** se muestra la evolución de la velocidad de corrosión (hallada a partir de la media de los valores de R_p obtenidos a partir de las tres técnicas electroquímicas descritas anteriormente) de la media de las probetas que contienen la misma concentración de cloruros a lo largo del tiempo de exposición al ambiente anóxico. Se puede apreciar cómo todas ellas muestran un comportamiento similar, pero con un desfase temporal, independientemente del contenido de cloruros. Todas

ellas exhiben alternancia de periodos de tiempo en las que muestran un comportamiento tanto activo ($i > 0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$) como pasivo ($i < 0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$), respectivamente.

En la **Figura 3** se ha representado la evolución de la velocidad de corrosión media a partir de LPR, EIS y CP de la probeta E12 (con un contenido en cloruros del 1%, probeta n° 2) frente al OCP. Se puede observar cómo el

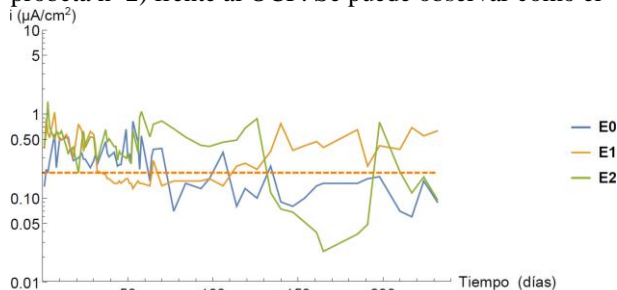


Figura 2. Velocidad de corrosión de las probetas E0, E1 y E2 con concentraciones de cloruros de 0, 1 y 2% respecto a peso de cemento.

potencial es muy bajo, exhibiendo incluso valores cercanos a -1000 mV_{Ag/AgCl} durante largos periodos de tiempo. Esto corrobora que la reacción catódica que tiene lugar en este proceso es el desprendimiento de H₂. Además, durante prácticamente la totalidad del ensayo este potencial se encuentra por debajo de -350 mV_{Ag/AgCl}, (potencial típicamente considerado para determinar la actividad o pasividad de las probetas), a pesar de que la probeta muestre un comportamiento considerado como pasivo.

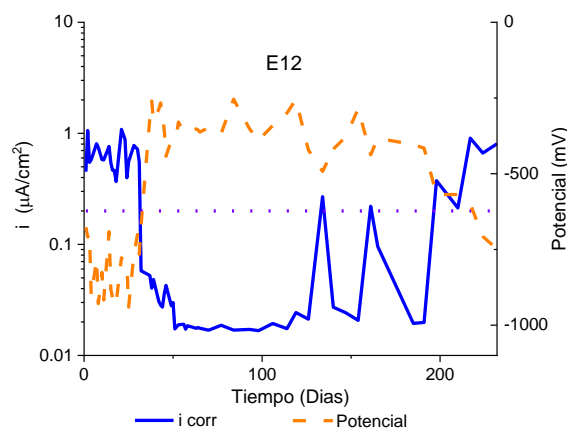


Figura 3. Evolución de i y E_{corr} de la probeta E12.

3.2 Periodos de activación/pasivación

Se ha representado el periodo de tiempo en el que las probetas permanecen en estado activo (blanco) y pasivo (verde) respectivamente. Para ello se ha hallado la media entre las probetas que contienen la misma cantidad de cloruros (**Figura 4**). Se puede observar cómo los tres grupos muestran una alternancia en los comportamientos activo y pasivo, sin embargo, a medida que aumenta el contenido de cloruros en las probetas, aumenta también el tiempo que éstas permanecen en estado activo, pero sin existir grandes diferencias.

3.3 Pérdida de sección por corrosión

Del mismo modo, se ha estudiado la pérdida de sección por corrosión (P_{corr}) asumiendo corrosión generalizada

[10, 11] como se muestra en la **Figura 5**. Al igual que en el caso anterior, se ha realizado la media entre las probetas que contienen la misma cantidad de cloruros. Para realizar dicha estimación se ha utilizado la Ley de Faraday:

$$P_{corr} = \frac{W_{Fe}}{n \cdot F \cdot \rho} \int I_{corr} dt \quad (4)$$

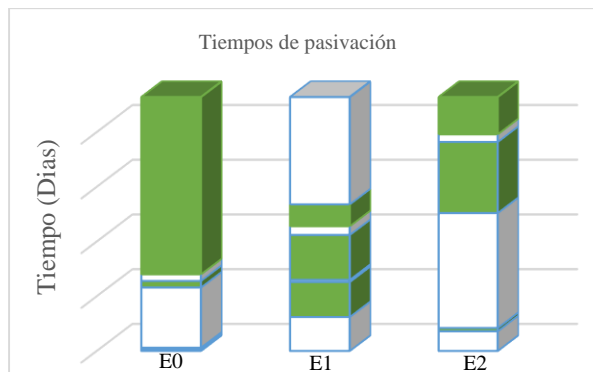


Figura 4. Tiempos de activación y pasivación de las probetas.

Donde W_{Fe} es el peso molecular del hierro, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y ρ es la densidad del acero.

Como se puede apreciar, la adición de mayores concentraciones de cloruros conlleva a mayores pérdidas de sección por corrosión. Cabe destacar que las pendientes de las tres curvas son muy similares, por lo que se puede establecer que existe una corriente límite igual para las diferentes dosificaciones, la cual determina la velocidad máxima de corrosión en estas condiciones.

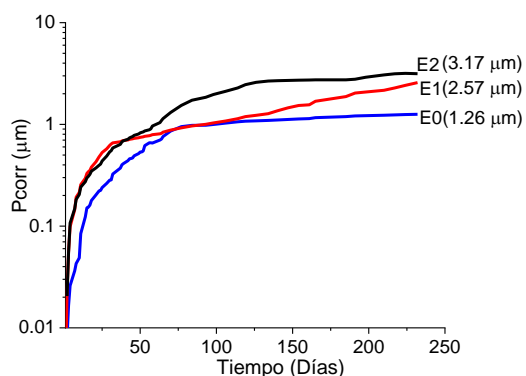


Figura 5. Pérdida de sección acumulada.

Estos valores de profundidad han sido calculados para los 232 días que las probetas han estado sometidas al ambiente anóxico, en cambio, estos valores pueden ser normalizados para un año, obteniéndose valores de profundidad corrosión comprendidas en un intervalo de 2.0 y 5.0 $\mu\text{m/año}$.

3.4 Curvas de polarización cíclicas

Se han realizado curvas de polarización cíclicas a todas las probetas una vez transcurridos los 232 días en los que las probetas han estado sometidas a ambiente anóxico, con el fin de conocer los valores experimentales de las pendientes de Tafel, además de estudiar la susceptibilidad a la corrosión por picadura. El barrido de potencial se ha

realizado desde -1200 mV hasta 800 mV_{Ag/AgCl}. En la **Figura 6** se presenta la curva de polarización realizada a la muestra E11. El promedio de todos los ensayos para la b_c es de 210 mV dec⁻¹, valor coincidente con la bibliografía [12-14].

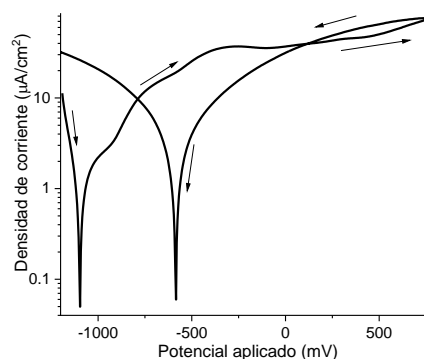


Figura 6. Curva de polarización de la muestra E11.

Tras los ensayos electroquímicos, se procedió a la rotura de las probetas de hormigón para el examen superficial de las barras, las cuales presentan un deterioro localizado en forma de picaduras y manchas de óxido, como puede apreciarse en la **Figura 7**. En cada barra se han detectado una media de 3-4 picaduras como las que se muestran en dicha imagen.



Figura 7. Detalle de la corrosión encontrada en la barra E11.

3.5 Obtención de los parámetros de Tafel

Se ha construido un diagrama de Evans a partir de los valores de potencial medidos y de las velocidades de corrosión calculadas. Todos los valores se encuentran distribuidos a lo largo de toda la gráfica, si bien, puede observarse que existe una mayor población de datos asociados a muestras que no contienen cloruros en la zona inferior izquierda de la gráfica, la cual está asociada con menores velocidades de corrosión y mayores potenciales. De forma inversa ocurre para las muestras que contienen un 2% de cloruros, para las cuales existe una mayor población en la zona superior izquierda de la gráfica, lo que conlleva mayores velocidades de corrosión y menores potenciales.

Mediante un ajuste matemático en el que se han incluido todos los datos considerados como una única población, se ha realizado un ajuste a una función de Tafel donde se ha incorporado el efecto de la corriente límite, i_{lim} :

$$i_{corr} = \frac{i_c}{1 + \frac{i_c}{i_{lim}}} \quad (5)$$

Se ha calculado una constante de Tafel catódica $b_c=180$ mV dec⁻¹, la cual coincide tanto con los valores

calculados experimentalmente a partir de las curvas de polarización cíclicas como con los encontrados en bibliografía [12-14]. El valor de la corriente límite es $i_{lim} = 0.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La mayor parte de los valores se encuentra en el intervalo establecido entre el doble y la mitad de la curva de ajuste. Los valores que no se encuentran dentro de este intervalo, en muchos de los casos se corresponden con los obtenidos al inicio del ensayo, donde existía una pequeña cantidad de oxígeno en el hormigón debida a la fabricación de las probetas. Además, se ha medido la resistividad de las probetas en el ambiente anódico mediante el método de Wenner [15, 16], obteniéndose valores comprendidos entre 160-210 $\Omega \cdot \text{m}$, corroborando que el proceso corrosivo no está controlado por la resistividad del hormigón.

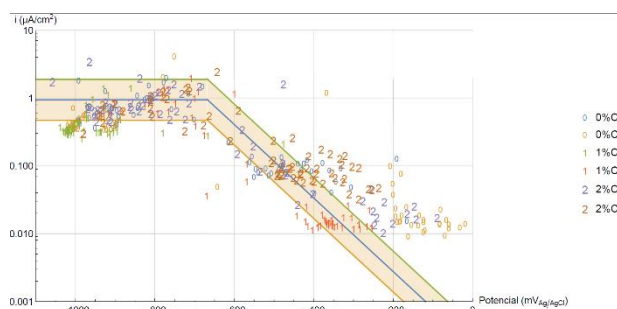


Figura 8. Diagrama de Evans práctico.

4.- CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas son:

Existe una gran reproducibilidad entre las 3 técnicas utilizadas para la medida de la R_p y posterior cálculo de la velocidad de corrosión.

1. En condiciones anódicas los potenciales medidos se encuentran durante prácticamente todo el ensayo por debajo de $-350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, incluso aunque las velocidades de corrosión calculadas muestren un comportamiento pasivo de la probeta.

2. La velocidad de corrosión calculada y la pérdida de sección por corrosión son independientes de la cantidad de cloruros que contengan las muestras.

3. Los resultados experimentales representados en un diagrama tipo Evans han permitido afirmar que la corriente límite es $i_{lim} = 0.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Además, también se ha calculado la constante de Tafel catódica $b_c = 180 \text{ mV dec}^{-1}$, la cual está de acuerdo con los valores encontrados en bibliografía y con los valores experimentales obtenidos mediante la curva de polarización cíclica.

5.- AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por el proyecto PIE 201860E005.

6.- BIBLIOGRAFÍA

- Hou, B., et al., *The cost of corrosion in China*. npj Materials Degradation, 2017. **1**(1): p. 4.
- Xia, J., et al., *Numerical simulation of steel corrosion in chloride contaminated concrete*. Construction and Building Materials, 2019. **228**: p. 116745.

- Schueremans, L., D. Van Gemert, and S. Giessler, *Chloride penetration in RC-structures in marine environment – Long term assessment of a preventive hydrophobic treatment*. Construction and Building Materials, 2007. **21**(6): p. 1238-1249.
- Val, D.V. and M.G. Stewart, *Life-cycle cost analysis of reinforced concrete structures in marine environments*. Structural Safety, 2003. **25**(4): p. 343-362.
- Zhu, W., et al., *Influence of long-term chloride diffusion in concrete and the resulting corrosion of reinforcement on the serviceability of RC beams*. Cement and Concrete Composites, 2016. **71**: p. 144-152.
- Wei, J., et al., *Corrosion Evolution of Steel Reinforced Concrete Under Simulated Tidal and Immersion Zones of Marine Environment*. Acta Metallurgica Sinica-English Letters, 2019. **32**(7): p. 900-912.
- Lambert, P., C.L. Page, and P.R.W. Vassie, *investigations of reinforcement corrosion .2. Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete*. Materials and Structures, 1991. **24**(143): p. 351-358.
- Page, C.L., P. Lambert, and P.R.W. Vassie, *investigations of reinforcement corrosion .1. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete*. Materials and Structures, 1991. **24**(142): p. 243-252.
- Tinnea, R., *Corrosion in Public Aquariums*. Materials Performance, 2015. **54**(10): p. 38-41.
- C. Andrade, C.A., *On-site measurements of corrosion rate of reinforcement*. Construction and Building Materials, 2001. **15**: p. 141-145.
- Caneda-Martínez, L., et al., *Reuse of coal mining waste to lengthen the service life of cementitious matrices*. Cement and Concrete Composites, 2019. **99**: p. 72-79.
- Walsh, M.T. and A.A. Sagues, *Steel Corrosion in Submerged Concrete Structures-Part I: Field Observations and Corrosion Distribution Modeling*. Corrosion, 2016. **72**(4): p. 518-533.
- Della Pergola, A., et al., *Numerical Modeling of Initiation and Propagation of Corrosion in Hollow Submerged Marine Concrete Structures*. Corrosion, 2013. **69**(12): p. 1158-1170.
- Gulikers, J., *Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement*. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 2005. **56**(6): p. 393-403.
- Sanchez, J., et al., *Determination of reinforced concrete durability with on-site resistivity measurements*. Materials and Structures, 2017. **50**(1).
- Wenner, F., *A method for measuring earth resistivity*. Journal of the Franklin Institute, 1915. **180**(3): p. 373-375.