

corrosión de armaduras en los hormigones armados y pretensados

J. CALLEJA*



628 - 1

sinopsis

Dentro del capítulo general de la «durabilidad» o resistencia química en el tiempo de los conglomerados hidráulicos (morteros y hormigones armados y pretensados), el apartado relativo a la «corrosión» de las armaduras ocupa un lugar preponderante por su importancia técnica y económica.

Esta importancia va siendo reconocida cada día más, a pesar de ser (o de haber sido) el de la corrosión uno de los temas menos familiares en el ámbito de la construcción. La razón estriba en la fuerza de los hechos, y se manifiesta con claridad en las tareas encomendadas y en los problemas presentados a los laboratorios de investigación y ensayos de materiales.

La corrosión es un fenómeno fisicoquímico que cae dentro del dominio de la ELECTROQUIMICA y que debe estudiarse y enjuiciarse con arreglo a las leyes fundamentales de esta disciplina. Lo mismo cabe decir por lo que respecta a los métodos de «protección» contra la corrosión.

La corrosión es un «riesgo» aleatorio que se corre y contra el que hay que prevenirse mediante un «seguro», representado por dichas medidas de protección.

El remedio «más fácil» desde un punto de vista técnico, y «más barato» desde un punto de vista «económico», es siempre de carácter «preventivo» antes que «curativo», es decir, es el tomado ya en la etapa de proyecto de la obra o estructura de que se trate.

En el caso del hormigón, la mejor protección de las armaduras la da, en primer lugar, la aplicación de un «código de buena práctica» a la elaboración del material y a la ejecución de la obra, y, en segundo lugar, la observancia de los más elementales principios de la Electroquímica en el aspecto de la corrosión.

La utilización de aditivos acelerantes de fraguado y endurecimiento con naturaleza «clorurada» y el estado de «tensión» de las armaduras son aspectos que merecen especial consideración, así como las posibles acciones electroquímicas debidas a «corrientes vagabundas» a través de las armaduras de la estructura.

0. Antecedentes

El problema de la corrosión metálica bien puede calificarse como de plaga, por cuanto que sus desfavorables repercusiones técnicas y económicas son extraordinarias. Para darse idea de ello bastaría consultar las estadísticas de las destrucciones anuales producidas en el mundo, en obras y estructuras metálicas de todo tipo, a causa de la corrosión. Estas destrucciones ascienden a millones de toneladas y, paralelamente, las pérdidas se elevan a miles de millones de pesetas.

De aquí que se haya desarrollado tanto en los últimos tiempos el estudio de los métodos de protección contra la corrosión, basados en el conocimiento del fenómeno, de sus causas y del modo de producirse en cada caso.

En la construcción intervienen elementos y estructuras metálicas puras, con las que se siguen estos métodos de protección. Pero intervienen también estructuras y elementos mixtos, en que los metales (y concretamente el hierro y el acero) se alían con otros materiales pétreos y, en particular, con conglomerantes hidráulicos. Por ello, en muchas

* Doctor en Ciencias Químicas. Investigador Jefe del Departamento de Química del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, Patronato «Juan de la Cierva» de Investigación Científica y Técnica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

ocasiones, el acero se encuentra sometido a acciones y fuerzas de tipo mixto, físico y químico, que implican formas especiales o específicas de corrosión.

Si bien los casos de corrosión de esta clase «registrados» no son muchos, son en cambio muchísimos los que se dan real y prácticamente. Cada día es mayor la justa preocupación, por ser mayores el conocimiento del tema y la difusión del mismo. Así lo pueden atestiguar los laboratorios de ensayos de materiales, donde van siendo frecuentes las consultas sobre esta materia. Así lo confirman los ensayos realizados y los informes emitidos por el Departamento de Química del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.

La corrosión es una enfermedad casi siempre fácil de prevenir y a veces muy difícil de curar. Y donde se dice fácil y difícil, puede leerse también barato y caro. Sería aconsejable para los técnicos de la construcción el que, con la misma asiduidad y rutina con que en el proyecto de las obras consideran capítulos tales como la resistencia de la estructura, la impermeabilidad, la durabilidad, etc., considerasen igualmente el de la corrosión metálica de todo tipo (incluible en el último de los capítulos citados). Y esto por razones técnicas y económicas.

El problema de la corrosión va estrechamente ligado a una parte muy concreta de la Química Física: la ELECTROQUÍMICA, en la cual se asientan las bases teóricas y prácticas de su estudio. También en ella se apoyan los principios de la protección contra la corrosión, por lo que, ante casos de verdadera importancia por su volumen o responsabilidad, no debe dudarse en recurrir al dictamen o consejo del especialista en dicha disciplina. Y, si es posible, preferentemente a la hora del proyecto, mejor que a la hora de la realización o a la del primer fallo debido a la corrosión.

1. Introducción

El hormigón es un *conglomerante* pétreo artificial formado por unos *áridos* pétreos naturales, generalmente considerados como inertes, aunque no siempre con razón, un *conglomerante* activo (cemento), *agua* y, eventualmente, alguna *adición* en pequeña dosis para conseguir una cierta propiedad o comportamiento deseados.

El hormigón constituye un material estructural cuya misión es *resistir* y *durar*. Resistir mecánicamente los esfuerzos para los que está calculado, y durar lo más posible en el tiempo y en las condiciones de servicio, sin perder ninguna de sus propiedades y, en particular, las mecánico-resistentes.

Así, pues, *resistencia mecánica* y durabilidad, *durabilidad* y resistencia mecánica, son las dos características más destacadas del hormigón.

La resistencia mecánica depende, en forma compleja, de una serie de factores que no es del caso analizar.

La durabilidad depende, a su vez, de las interacciones entre el hormigón y el ambiente particular en que éste se encuentra. Estas interacciones son, en general, de *naturaleza química*, por lo cual la durabilidad del hormigón puede considerarse como su *resistencia* o su *capacidad de resistencia química*.

Las interacciones entre el hormigón y su medio ambiente guardan relación muy compleja con las características de uno y otro y, en particular, incluso con la resistencia mecánica del primero.

El hormigón, tal y como se ha definido, puede considerarse, en cierto modo, como un *material homogéneo*. Su evolución, tendente a conseguir cada vez mayores resistencias mecánicas con menores secciones, por motivos estéticos o económicos, ha dado lugar a la alianza del material pétreo con un material metálico, el *acero*, resultando de ella

unos conglomerados *heterogéneos*, como son el *hormigón armado* y el *hormigón pretensado*.

La mejora en el aspecto de las resistencias mecánicas es evidente, y así lo prueba el amplio desarrollo experimentado por los citados materiales y las correspondientes técnicas.

Pero, en cuanto a la durabilidad de los mismos se refiere, entran en juego nuevos factores, ya que no se trata tan sólo de la relativa al *material pétreo* (hormigón), sino que hay que tener también en cuenta la del *material metálico* (armaduras de acero).

La durabilidad de las armaduras depende igualmente de las interacciones entre ellas y el ambiente particular en que se encuentren. Este ambiente puede ser *directo* o *indirecto*: el hormigón en cuya masa se hallan embebidas; e *indirecto* o *exterior*: el propio medio ambiente en que esté situado el hormigón.

Las interacciones en cuestión son, en general, de *naturaleza electroquímica* en el más amplio sentido, por lo cual la durabilidad de las armaduras en el hormigón puede considerarse como su *resistencia* o su *capacidad de resistencia a la corrosión*, ya que esta corrosión, como se verá, tiene generalmente carácter electroquímico. De aquí que el estudio de todo fenómeno de corrosión metálica caiga ineludiblemente dentro del terreno de la ELECTROQUIMICA. Es evidente que las citadas interacciones deben estar en relación íntima y muy compleja con las características del acero, con las del hormigón y con las del medio ambiente exterior.

La durabilidad del hormigón y la de los materiales metálicos constituyen de por sí, y por separado, amplios temas de sendas especialidades. Por ello, en esta publicación se intenta tratar, en exclusiva, de algunos aspectos, los más destacados, de la corrosión de las armaduras del hormigón y, en particular, de la influencia que en la misma ejerce la presencia de iones cloro.

2. Generalidades

2.1. Mecanismo de la corrosión metálica. Clases de corrosión

Intencionadamente se ha definido el hormigón armado como material o sistema heterogéneo, y es sabido que toda *heterogeneidad* es, cuando menos en potencia, asiento de fenómenos de corrosión, los cuales se dan en las *superficies límite* o de separación entre las fases homogéneas (*interfases*).

La corrosión metálica, desde el punto de vista que aquí interesa es, pues, una *reacción heterogénea* que tiene lugar en una interfase (la superficie límite o superficie de contacto entre las armaduras y la masa del hormigón), y que produce la destrucción del metal a partir de la superficie del mismo.

La corrosión metálica en general es debida a la *tendencia* de los metales a «volver a la Naturaleza», es decir, al estado en que se encuentran en las menas metálicas o minerales naturales de que proceden. Por supuesto que dicho estado es el *más estable* o de *menor energía potencial*, y que al sacar del mismo a los elementos metálicos por los procedimientos que brindan las distintas «metalurgias» para su obtención, se les confiere una *energía potencial mayor* y, por lo tanto, se les provoca una *inestabilidad*.

El mecanismo del proceso corrosivo responde a una *oxidación en sentido generalizado*, es decir, a una pérdida de electrones por parte del metal que se corroe. Por la forma en que este mecanismo de oxidación tiene lugar se ha querido distinguir entre oxidación o corrosión *química* y *electroquímica*, por una parte, y oxidación o corrosión *general* o *uniforme*, y *localizada*, por otra.

Elementos primarios, secundarios y células electrolíticas (Nomenclatura)

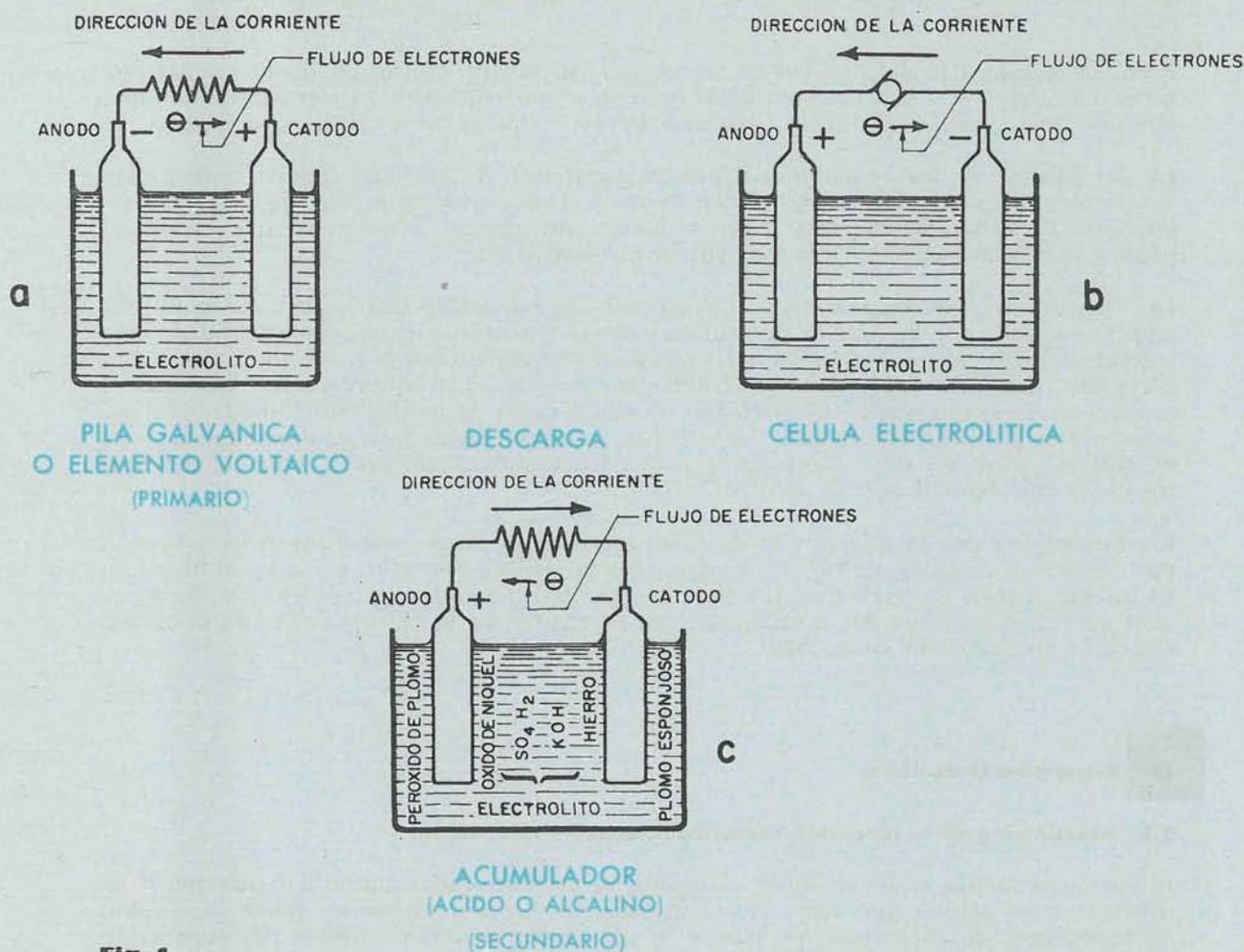


Fig. 1

Corrosión química es la que se produce por interacción directa entre el metal y el medio ambiente, como, por ejemplo, la *oxidación* del hierro, en *sentido restringido*, por el oxígeno del aire y, en general, la reacción del hierro con gases *secos* que no sean *electrolitos*, es decir, que en disolución acuosa no den lugar por *disociación* a la formación de *iones* (átomos o agrupaciones atómicas con carga eléctrica negativa —*aniones*— o positiva —*cationes*—). La corrosión electroquímica implica una *corriente eléctrica* o *desplazamiento de electrones* de un lugar a otro del metal, lo cual puede suceder de manera espontánea y sin el concurso o aplicación de una *fuerza electromotriz* externa (creación de *pilas* o *elementos galvánicos primarios*), o con el concurso de una tal fuerza (creación de *células electrolíticas*). En todo caso, las reacciones primarias tienen lugar en los *electrodos* de dichos elementos o células, y la corrosión concretamente en el *ánodo* (convencionalmente el *polo negativo* en los *elementos voltaicos* o galvánicos, y el *polo positivo* en las *células electrolíticas*) (fig. 1).

2.2. Causas de la corrosión metálica

La citada tendencia de los metales a volver a su estado natural de combinaciones químicas tiene diversas manifestaciones, una de las cuales es la mayor o menor facilidad y rapidez de *reacción* de los metales con el agua y con los ácidos en condiciones distintas de temperatura, para dar lugar a diferentes tipos de procesos. Otra, la *recíproca*, es la mayor o menor facilidad de *reducción* de los respectivos *óxidos metálicos* con distintos agentes reductores, y la mayor o menor facilidad de descomposición de dichos óxidos por el calor.

Ordenados los metales más usuales de acuerdo con dicha facilidad de reacción o de reducción de sus óxidos, se obtiene la llamada *serie electromotriz* o *serie electroquímica de los metales* (cuadro 1), en la cual los elementos metálicos se sitúan por orden decreciente de actividad, es decir, de su tendencia a formar iones positivos (*cationes*)

CUADRO 1

Serie electromotriz de los metales

Reaccionan con	Nombre	Símbolo	Los óxidos se reducen
Agua fría Ácidos (violentamente)	Litio	Li	Ni por el hidrógeno, ni por el óxido de carbono. Por el carbón a alta temperatura. Por el hidrógeno y por el óxido de carbono a alta temperatura. Por simple calentamiento (descomposición).
	Potasio	K	
	Bario	Ba	
	Estroncio	Sr	
	Calcio	Ca	
Sodio	Na		
Vapor de agua Ácidos	Magnesio	Mg	
	Aluminio	Al	
	Manganeso	Mn	
	Zinc	Zn	
Ácidos oxidantes (sin desprender hidrógeno)	Hierro	Fe	
	Níquel	Ni	
	Estaño	Sn	
	Plomo	Pb	
Agua regia	Hidrógeno	H	
	Cobre	Cu	
	Bismuto	Bi	
	Plata	Ag	
	Mercurio	Hg	
	Oro	Au	
	Platino	Pt	

por pérdida de electrones (*oxidación*). Al orden decreciente de actividad corresponde un orden creciente de «*nobleza*».

Dicha ordenación no resulta solamente de una apreciación cualitativa de los hechos, sino que se apoya sobre una base cuantitativa: los valores de los *potenciales electroquímicos normales* de los elementos o, por mejor decir, de los *electrodos* o *semielementos* galvánicos constituidos por un metal, elemento químico en general, complejo iónico o molecular, y los iones simples o complejos a que en cada caso aquéllos den lugar.

Si la presión de disolución electrolítica P es mayor que la presión osmótica π , el metal se carga *negativamente*, y viceversa. Lo primero sucede con los metales situados en el extremo superior de la serie electromotriz (*extremo negativo*: Zn, por ejemplo; fig. 2a); lo segundo ocurre con los situados en el extremo inferior (*extremo positivo*: Cu, por ejemplo; fig. 2b).

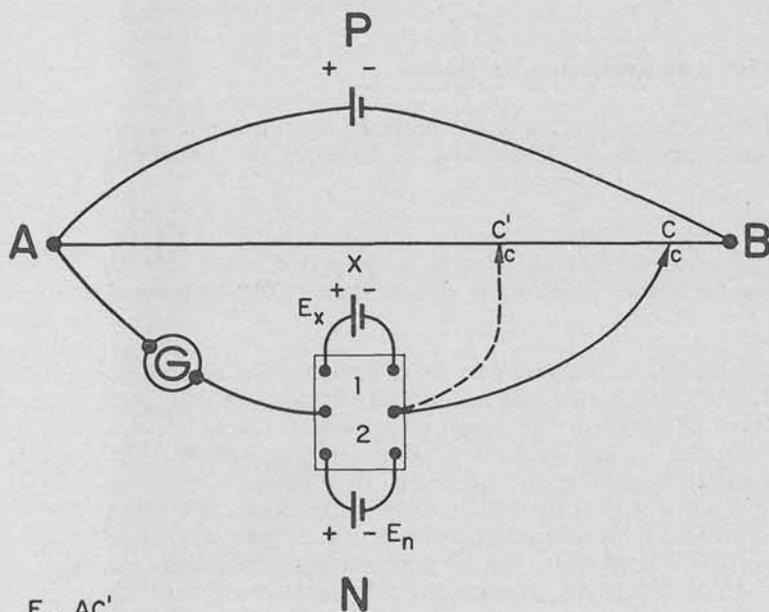
Si la presión de disolución electrolítica del metal P es igual a la presión osmótica de sus iones π , no existe doble capa ni diferencia de cargas ni de potencial entre el metal y la disolución (fig. 2c).

Un metal en contacto con una disolución de sus iones constituye un *semielemento* galvánico o voltaico. La diferencia de potencial entre el metal y la disolución (diferencia de potencial a través de la doble capa) es el *potencial aislado* de dicho semielemento, y su signo es el correspondiente al metal.

Un elemento voltaico, pila o célula galvánica primaria, es un sistema reaccionante formado por dos semielementos, en el que la *energía química* se transforma en *energía eléctrica*, con la correspondiente reducción de *energía libre* del sistema. La energía eléctrica depende de la *fuerza electromotriz* de la pila, esto es, de la *diferencia de potencial* entre los dos semielementos de que consta.

Esto quiere decir que el *potencial aislado* de un semielemento viene dado por la *diferencia* entre la *fuerza electromotriz* de una pila formada por dicho semielemento y otro, y el *potencial aislado* de este otro semielemento. La fuerza electromotriz de una pila es fácil de medir, pero no así el potencial aislado de un semielemento, lo cual resulta imposible hacer directamente. Lo que quiere decir que los potenciales aislados *son relativos, no absolutos*, y se expresan con referencia a un semielemento al que, por definición y convenio, y de una forma empírica y arbitraria, se le asigna un *potencial igual a cero*.

Medición potenciométrica de fuerzas electromotrices



- P = PILA DE TRABAJO.
- N = PILA DE REFERENCIA.
- X = PILA DE F.E.M. DESCONOCIDA.
- G = GALVANOMETRO.
- A-B = PUENTE DE MEDIDA.
- c = CONTACTO, DESLIZANTE.
- C = POSICION DE COMPENSACION CORRESPONDIENTE AL CIRCUITO 1.
- C' = POSICION DE COMPENSACION CORRESPONDIENTE AL CIRCUITO 2.
- E_n = F.E.M. CONOCIDA Y CONSTANTE DE LA PILA DE REFERENCIA N.
- E_x = F.E.M. DE LA PILA X.

$$\frac{E_n}{E_x} = \frac{AC'}{AC}$$

$$E_x = E_n \frac{AC}{AC'}$$

Fig. 3

Pila "Weston" normal

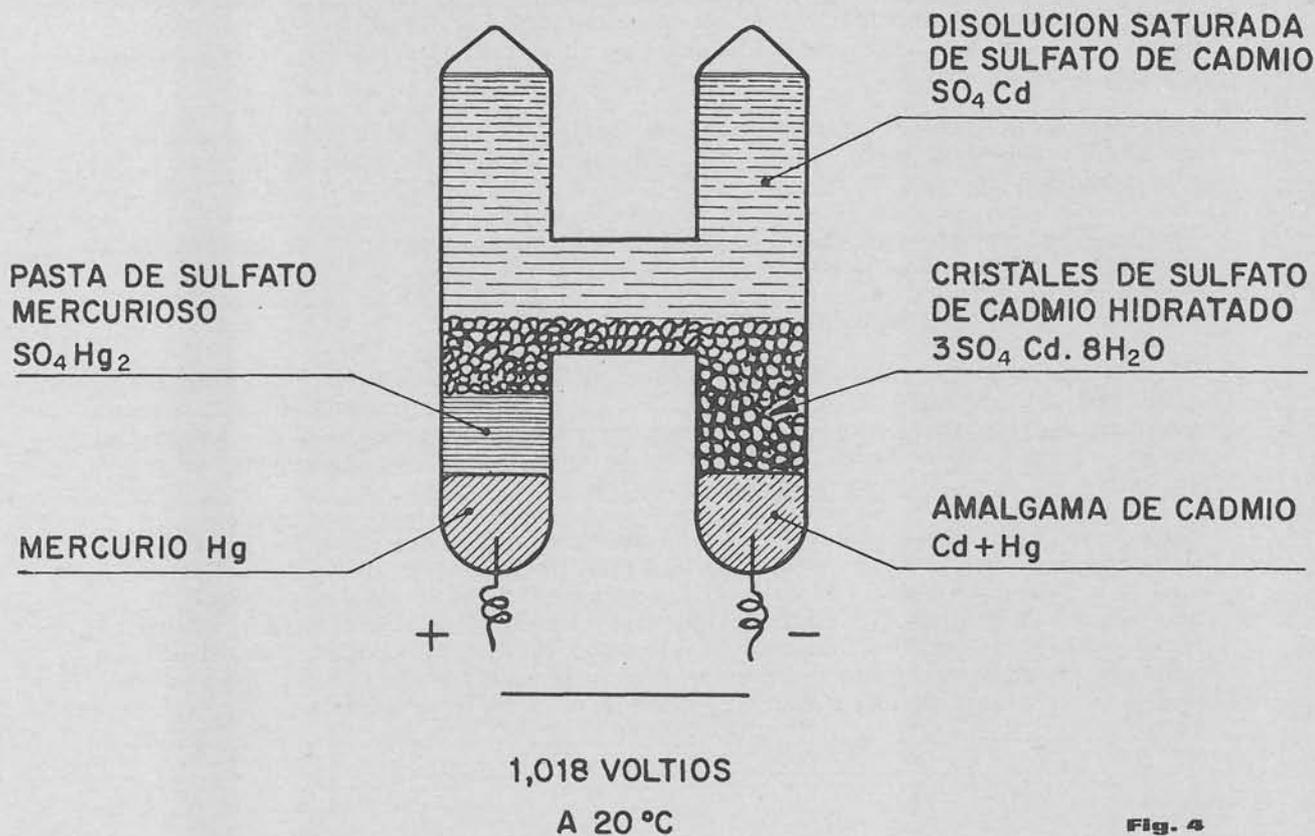


Fig. 4

2.4. Medida de fuerzas electromotrices y de potenciales aislados

La fuerza electromotriz de una pila o elemento galvánico o voltaico se mide por comparación con la de otro, cuyo valor es conocido, empleándose el método de *oposición* o *compensación* (fig. 3).

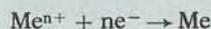
El elemento o pila de referencia se llama *elemento normal* o *patrón* y tiene una fuerza electromotriz constante, y prácticamente invariable (o muy poco variable) con la temperatura. Una de las más usuales es la *pila Weston* o *de cadmio* (1,018 voltios a 20°C) (fig. 4).

Los potenciales de los semielementos metálicos varían con la *concentración iónica* de la disolución o *electrólito* que contiene sus cationes, así como con la *temperatura*. Por ello se suelen dar los potenciales electrolíticos de la serie electromotriz referidos a unas condiciones normalizadas o «standard», tanto de temperatura (18 ó 25°C, por ejemplo) como de concentración iónica (concentración unidad: disoluciones iónicas *normales*: un ion-gramo por litro de disolución). Los potenciales expresados en estas condiciones reciben el nombre de *normales*, y los semielementos a que corresponden se llaman también *semielementos* o *electrodos normales*. Estos potenciales, ordenados de menores (más negativos) a mayores (más positivos), reproducen la serie electromotriz de los metales (cuadro 2).

La medida práctica del potencial de un semielemento se lleva a cabo, como se ha indicado en 2.3, formando una pila con otro *semielemento de referencia*, cuyo potencial es

CUADRO 2

Potenciales electrolíticos normales a 25° C referidos al semielemento normal de hidrógeno



Elemento	Catión	Electrodo	Proceso	Potencial
Litio	Li	Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-2,96 voltios
Potasio	K	K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,92 »
Calcio	Ca	Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,86 »
Sodio	Na	Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,71 »
Magnesio	Mg	Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-1,87 »
Aluminio	Al	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,35 »
Manganeso	Mn	Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,18 »
Zinc	Zn	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,76 »
Hierro	Fe	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,44 »
Níquel	Ni	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,22 »
Estaño	Sn	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,14 »
Plomo	Pb	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,13 »
Hidrógeno	H	H ⁺ /H ₂ (Pt)	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	± 0,00 »
Cobre	Cu	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+ 0,34 »
Plata	Ag	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+ 0,80 »
Mercurio	Hg	Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → 2Hg	+ 0,86 »
Oro	Au	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+ 1,50 »

cero por convenio, y midiendo la fuerza electromotriz de la pila así formada, por el método de compensación. En tales condiciones, la fuerza electromotriz medida es igual al potencial del semielemento en cuestión.

El semielemento o electrodo patrón de referencia al que se le asigna el *potencial cero* es el *electrodo o semielemento normal de hidrógeno*, constituido por una lámina de platino platinado sumergida en una disolución normal de un ácido, por la que burbujea hidrógeno gaseoso puro a presión de una atmósfera

Por lo tanto, el *potencial normal* de un semielemento cualquiera es igual a la fuerza electromotriz de la pila formada por el semielemento normal en cuestión y el semielemento normal de hidrógeno.

Aparte de éste existen otros semielementos o electrodos de referencia, *patrones secundarios*, de mucho más fácil realización y manejo, entre los que destacan los *electrodos de calomelanos*, normal, decimonormal y saturado, y sobre todo este último (fig. 5).

El semielemento de calomelanos saturado está constituido tal como indica la figura 5, en una de sus múltiples versiones. Recibe el nombre de *saturado* porque el líquido electrolítico es una disolución saturada de cloruro potásico.

La medida del potencial aislado de un semielemento *E* (metal introducido en un electrolito) se hace potenciométricamente, de acuerdo con el esquema de la figura 6. Para ello se forma un elemento o pila *X* con el semielemento de referencia (calomelanos saturado) y el semielemento de potencial desconocido. En la posición de circuito 1, de oposición entre la pila *P* y la pila Weston *N* se compensa con el reostato variable *V*₁ hasta que no pase corriente por el galvanómetro *C*, con lo que, dado el valor de la resistencia fija *F* que consume exactamente 0,5 voltios de los 1,5 voltios de la pila seca *P*, entre los extremos fijos *a* y *b* del potenciómetro se tiene una diferencia de potencial igual a la fuerza electromotriz de la pila Weston (1,018), esto es, prácticamente 1 voltio. El reostato *V*₂, que puede ser un hilo calibrado, está dividido y marcado de forma que se conoce la diferencia de potencial entre su extremo fijo *a* y su extremo

variable c , pues si entre a y b hay un metro de hilo dividido en milímetros, al que corresponde un voltio una vez hecho el ajuste anterior, a cada milímetro corresponderá un milivoltio. En la posición de circuito 2 de oposición entre la pila P y la pila X , se compensa con el reostato variable o hilo calibrado V_2 hasta que no pase corriente por el galvanómetro G , con lo que, entre el extremo fijo a y la posición del cursor c del potenciómetro se tiene una diferencia de potencial igual a la fuerza electromotriz de la pila X . Si a la longitud ab de hilo calibrado correspondía una diferencia de po-

Semielemento o electrodo de "calomelanos saturado"

Patrón secundario para la medida de potenciales aislados

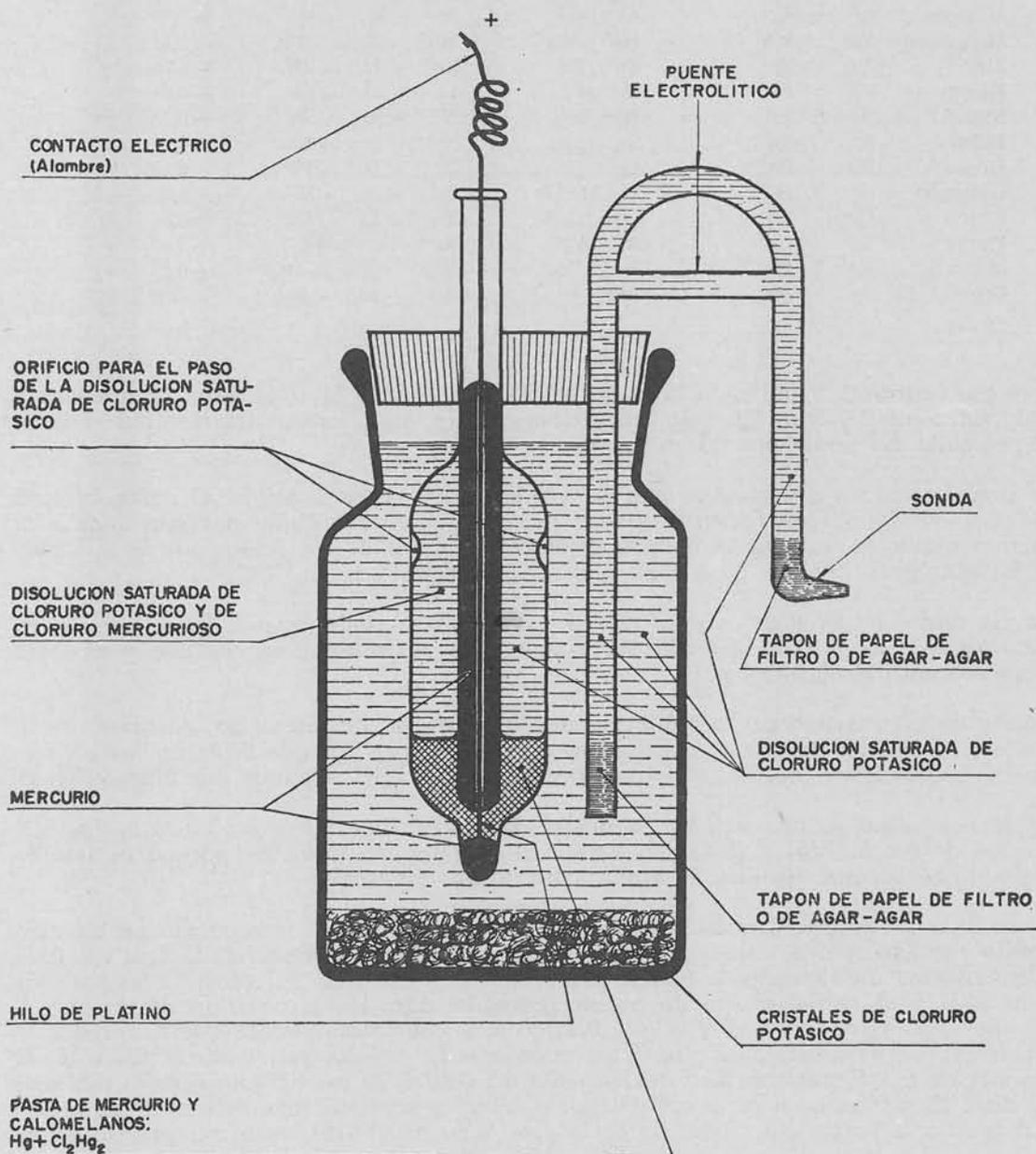


Fig. 5

tencial de 1 voltio, a la longitud ac que es la que ahora actúa le corresponderá ac/ab voltios. En los distintos puntos c variables del hilo suelen estar señalados los correspondientes valores ac/ab , es decir, se puede leer directamente la diferencia de potencial o fuerza electromotriz de los elementos problema X .

Medición potenciométrica de potenciales aislados

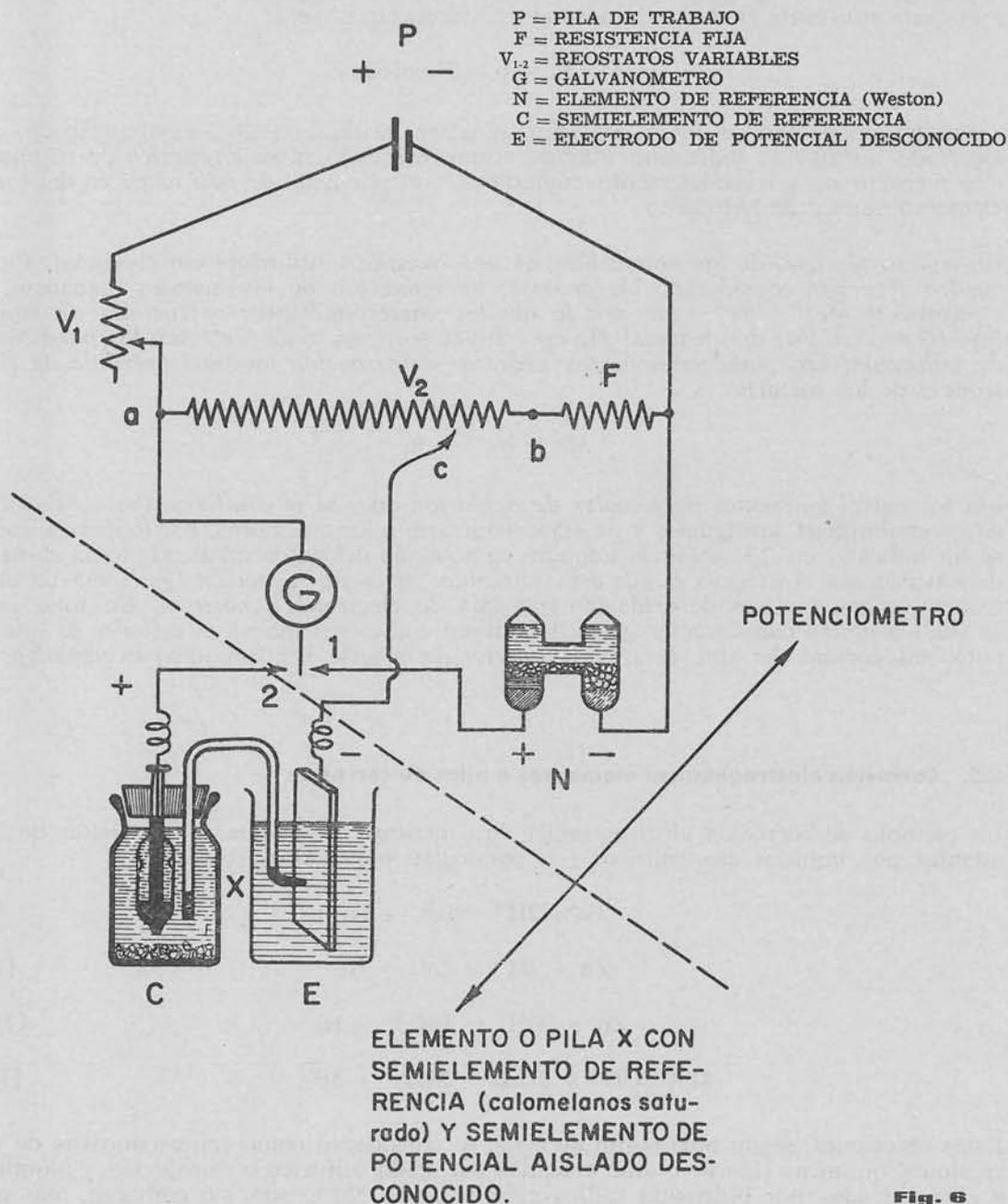


Fig. 6

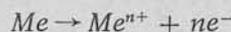
Este voltaje V leído es la *diferencia algebraica* entre el potencial del electrodo E y el potencial del electrodo de referencia C : $V = E - C$, con lo que, asignando arbitrariamente el valor cero al potencial del semielemento de referencia, el voltaje leído V da directamente el potencial del semielemento E : $V = E$.

Conocido (o determinado de una vez para siempre) el potencial de los electrodos de referencia respecto del electrodo normal de hidrógeno, es fácil calcular, con relación a éste tomado como cero, el potencial de cualquier electrodo, una vez medido su potencial frente al electrodo de referencia. Basta para ello *sumar algebraicamente* al potencial, V , medido, el potencial del electrodo de referencia respecto del normal de hidrógeno. Por ejemplo, el potencial del electrodo de calomelanos saturado frente al normal de hidrógeno es $+0,2415$ voltios; pues bien, si es E_c el potencial de un semielemento cualquiera respecto del electrodo de calomelanos saturado, el potencial de dicho semielemento frente al electrodo normal de hidrógeno E_h será:

$$E_h = E_c + 0,2415 \text{ voltios,}$$

considerando E_c con su signo. Es decir, el potencial de un semielemento respecto del electrodo normal de hidrógeno tomado como cero es lo *suma algebraica* de su potencial respecto de un semielemento cualquiera, y el potencial de éste respecto del semielemento normal de hidrógeno.

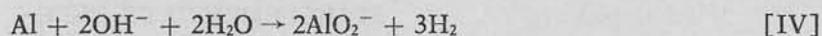
En cuanto al signo de los potenciales, es una cuestión puramente convencional. En el cuadro 2 se han considerado los *procesos de reducción* de los metales (ganancia de electrones): $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me$, por lo que los correspondientes *potenciales de equilibrio* (o *reversibles*) de un metal Me en contacto con sus iones Me^{n+} son los *potenciales de reducción*. Los potenciales de los *procesos de oxidación* inversos (*pérdida de electrones*) de los metales



son los correspondientes *potenciales de oxidación* que, *en el equilibrio* (en condiciones de *reversibilidad*) son iguales y de signo contrario a los anteriores. Por lo demás, como se ha indicado en 2.3, se suele adoptar como signo del potencial el que toma el metal de acuerdo con el proceso al que está sometido: si es de *reducción* (ganancia de electrones), *negativo*; si es de *oxidación* (pérdida de electrones), *positivo*. En todo caso se suele adoptar con carácter general (aunque con excepciones) el criterio de que el potencial normal del zinc (*extremo superior* de la serie electromotriz) es *negativo*.

2.5. Corrosión electroquímica: elementos o pilas de corrosión

Un ejemplo de corrosión electroquímica lo constituye el ataque y disolución de los metales por líquidos electrolíticos (en particular, por ácidos y bases):



Estas reacciones, según otro punto de vista, se consideran como representativas de corrosiones químicas (hierro o zinc atacados por ácido sulfúrico o clorhídrico, y aluminio o zinc atacados por hidróxido sódico concentrado). No lo son, sin embargo, más que

en apariencia, porque para que de hecho lo fuesen, habría de darse el caso ideal de que todos los átomos de la superficie del metal fuesen igualmente susceptibles al ataque por el electrólito, y éste tuviese las mismas posibilidades de acceso a ellos, cosa que casi nunca sucede en la práctica.

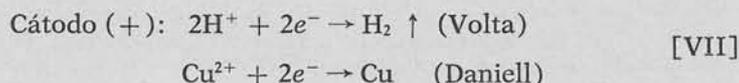
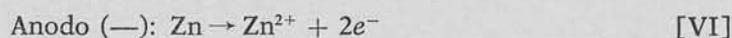
En realidad, la reacción



no transcurre, o lo hace con gran lentitud y dificultad, cuando se trata de zinc *muy puro*, lo que indica que las impurezas de otros metales son las responsables de la rápida disolución del zinc.

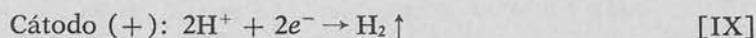
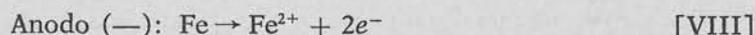
Otro tanto sucede cuando el zinc se pone en *contacto eléctrico* con un *metal noble* (platino, por ejemplo) dentro del electrólito: el hidrógeno se desprende sobre el metal noble del mismo modo que antes se desprendía sobre los metales que impurifican ordinariamente al zinc.

Supuesto que uno de estos metales sea el cobre, tiene lugar un proceso análogo al de funcionamiento de la *pila de Volta* (o la de Daniell), y, en general, de los *elementos voltaicos o galvánicos primarios* (fig. 1a). El proceso consiste en la *oxidación o disolución iónica* (corrosión) del zinc que, como metal *menos noble* o de *potencial más negativo* (de *mayor presión de disolución electrolítica*), funciona como *ánodo*, acompañada de desprendimiento de hidrógeno (*reducción* de hidrogeniones H^+ o de iones hidronio H_3O^+) sobre el cobre, el cual, como *metal más noble* o de *potencial más positivo* (de *menor presión de disolución electrolítica*), se comporta como *cátodo*. Las reacciones en ambos *electrodos* son:



y el esquema eléctrico a que se ajustan responde a las figuras 7 y 8, cumpliéndose en todo caso las *leyes de Ohm y de Faraday*.

Las correspondientes reacciones en el caso del hierro son:



Según el equilibrio de disociación iónica del agua:



la supresión de *iones hidronio* H_3O^+ (*protones e hidrogeniones* H^+ hidratados) por descarga y neutralización:



y el desprendimiento de hidrógeno gaseoso (molecular):



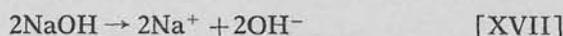
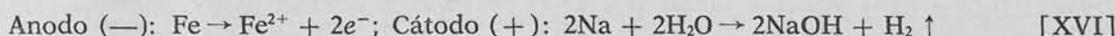
deja un exceso de dos *iones oxhidrilo* 2OH^- libres, pues la suma de los tres procesos [X], [XI] y [XII] equivale a la reacción global:



es decir:



Esto permite explicar también el ataque del hierro por las sales neutras como, por ejemplo, los cloruros alcalinos o el cloruro cálcico:



La sola diferencia está en que, siendo única la reacción anódica primaria (disolución del hierro en forma iónica divalente), el complejo de reacciones catódicas puede ser distinto, para llegar al mismo resultado final: desprendimiento de hidrógeno con consumo local de hidrogeniones H^+ o iones hidronio H_3O^+ y consiguiente exceso, también local, de iones oxhidrilo OH^- (alcalinidad).

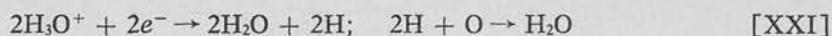
A veces puede explicarse el resultado de los procesos finales idénticos [XIV] y [XVIII], por *disolución catódica de oxígeno*, reacción que contrarrestaría a la de desprendimiento de hidrógeno (*despolarización*):



Pero, para que haya reacción en los electrodos y, por lo tanto, proceso anódico de corrosión, en el caso de un elemento galvánico primario, es preciso *cerrar* el circuito poniendo en *contacto eléctrico externo* el ánodo con el cátodo (figs. 7 y 8) a fin de que los electrones que se liberan en el primero puedan tomar parte en la reacción catódica del segundo. La corrosión anódica queda así supeditada a tal contacto y, por consiguiente, a la *circulación de electrones* desde el ánodo hasta el cátodo (o de *corriente eléctrica* entre el cátodo y el ánodo), siendo más *extensa* la corrosión cuanto mayor es la *cantidad de electricidad* (culombios: amperios por segundo) que circula, y tanto más *intensa* cuanto mayor es la *densidad de corriente anódica* (amperios o miliamperios por metro, decímetro o centímetro cuadrado de superficie anódica).

En el caso de un metal sometido a corrosión existe ya *contacto eléctrico interno* entre zonas anódicas y catódicas, y la corrosión se produce al simple contacto con el electrolito. Estas zonas se crean, bien sea por la presencia de impurezas de metales de distinta nobleza que el metal base, o bien por *heterogeneidades* superficiales del mismo debidas a diversas causas (incluso mecánicas), que hagan comportarse a unos puntos como cátodos con respecto a otros.

Pero ni siquiera es necesaria la existencia de una *heterogeneidad interna*; basta con que ésta sea *externa* para que, entre dos metales absolutamente iguales, o entre dos zonas idénticas de un mismo metal, unas se constituyan en ánodos y otras en cátodos. Esta heterogeneidad externa viene dada en algunos casos por *diferencias de concentración del electrolito* (pilas de concentración) y en otros por *diferencias de facilidad y de velocidad de acceso de oxígeno o de aire* a distintas zonas de un metal. En tales circunstancias las *zonas de más fácil acceso* se convierten en *cátodos*, quedando así relativamente más protegidas contra la corrosión, ya que en ellas el oxígeno modifica el potencial en el sentido que corresponde, según uno de los procesos catódicos antes considerados [XX], o bien:



Pila de Volta

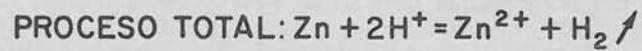
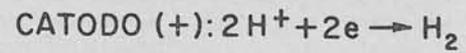
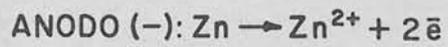
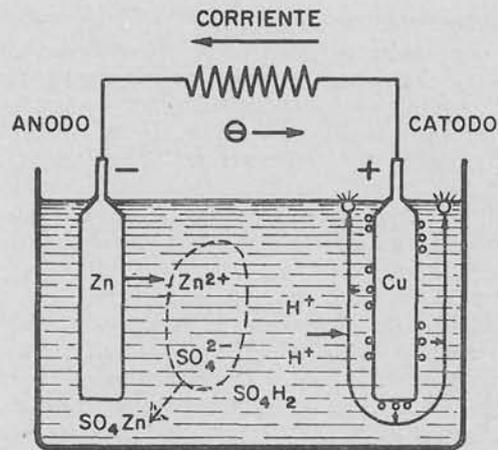


Fig. 7

Pila de Daniell

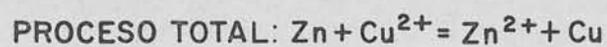
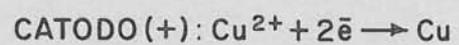
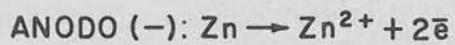
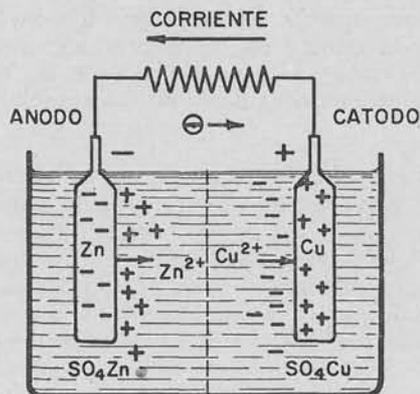


Fig. 8

constituyendo este último proceso una *despolarización* y favoreciendo la reacción catódica.

Las zonas *más inaccesibles para el aire* o el oxígeno se convierten, por el contrario, en *ánodos* en los que la corrosión se desarrolla. Cuanto mayor y más rápido y continuo sea el aporte de oxígeno a las zonas catódicas, mayor protección recibirán éstas, pero mayor será también el avance del proceso anódico y, por lo tanto, la corrosión, puesto que más intensa será la circulación de corriente (o de electrones) por la pila así formada, la cual recibe el nombre de *elemento de aireación diferencial*.

La única diferencia entre las pilas galvánicas y las de corrosión es de escala u orden de magnitud: los elementos voltaicos son *macrocélulas* y las *pilas locales* o *elementos de corrosión* son *microcélulas*.

En definitiva, la circulación de electrones o de corriente eléctrica entre dos metales o aleaciones, o entre dos puntos próximos de un mismo metal o aleación en contacto con un electrólito, requiere, por una parte, la existencia de una *diferencia de potencial* entre ellos, es decir, que cada uno se encuentre a un *potencial distinto*. Por otra parte, para la más fácil circulación de esa corriente es preciso que el electrólito tenga una buena *conductividad eléctrica*.

Las diferencias de potencial de los distintos metales frente a sus disoluciones iónicas normales constituyen los *potenciales normales* de los respectivos metales (cuadro 2) que, de menor a mayor, con su signo, es decir, desde los potenciales negativos de gran valor absoluto hasta los positivos de gran valor absoluto, pasando por los potenciales próximos a cero, tanto negativos como positivos, e incluso por el potencial cero (convencional), esto es, el correspondiente a un electrodo metálico inerte (platino platinado) sumergido en una disolución normal de hidrogeniones, dan lugar a la *serie electroquímica* o *serie electromotriz* de los metales. Los elementos situados a la cabeza de la serie son los menos nobles o más fácilmente corrosibles (de *potencial más electro negativo*), en tanto que los situados a la cola son los más nobles e inertes, o menos corrosibles (de *potencial más electro positivo*). Los primeros tenderán a desplazar a los segundos de sus disoluciones y, por lo tanto, los situados por encima del hidrógeno (de *potencial normal cero*) serán atacados por los ácidos con desprendimiento de hidrógeno.

Lo que antecede explica por qué la *corrosión general* o *uniforme* rara vez se da de una forma completa, pues queda restringida a los casos de *corrosión puramente química*, mientras que, por el contrario, en la práctica son muy frecuentes los casos de *corrosión localizada*, adscritos siempre a procesos de *corrosión electroquímica* en su sentido más amplio, siendo estos casos, por desgracia, los más temibles por sus consecuencias.

Finalmente, todo esto permite también comprender el mecanismo de la *protección catódica*, consistente en convertir en cátodo toda la superficie del metal que se quiere proteger; a costa del *sacrificio de ánodos* constituidos por metales menos nobles, con potenciales mucho más electronegativos que el correspondiente al metal protegido, en las condiciones de servicio de éste, o bien por la aplicación al metal de una corriente externa de tal naturaleza que el metal adquiera un potencial tal que lo convierta manifiestamente en cátodo en las condiciones de servicio (2.6).

2.5.1. Tipos de corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica o localizada, asentada siempre sobre heterogeneidades o disimetrías, puede ser de varios tipos y obedecer a diversas causas. Así se da:

- I) la *corrosión intercrystalina* o *fisurante*, sin manifestación externa visible, la cual puede dar lugar a *roturas frágiles*, y que se presenta sin necesidad de que existan tensiones externas de tracción; sin embargo, estas tensiones pueden contribuir a acelerar la corrosión intercrystalina, ya que tienden a agrandar

las fisuras y a exponer a la corrosión electrolítica nuevas superficies metálicas particularmente sensibles a ella;

- II) la *corrosión selectiva*, que se da en aleaciones (disoluciones sólidas) con tendencia al ataque de uno solo de los constituyentes de las mismas (zinc de los latones) y a la producción de fisuras;
- III) la *corrosión bajo tensión*, que es una combinación de corrosión y de tensiones estáticas residuales o externas, sin las cuales, a diferencia de la corrosión intercrystalina, no se presenta, pero que, sin embargo, puede adoptar el carácter de corrosión intercrystalina, siendo observable en las aleaciones;
- IV) la *corrosión alveolar* («pitting»), que es independiente de la estructura de los cristales del metal y se da con gran frecuencia, siendo un ejemplo de ello el ataque del hierro en atmósfera húmeda, y que, si bien es una corrosión localizada, los puntos de corrosión se distribuyen al azar sobre la superficie del metal;
- V) la *corrosión por fatiga*;
- VI) la *corrosión por contactos galvánicos* (formación de macrocélulas);
- VII) la *corrosión por corrientes vagabundas*. En este último caso las zonas anódicas y catódicas del metal que se corroe están inducidas por una *corriente o fuerza electromotriz externa*, y en lugar de formarse una *pila, elemento o célula galvánica* se forma una *célula electrolítica* (fig. 1b). En ella el ánodo constituye el *polo positivo*, por donde entra la corriente (es decir, por donde ésta abandona el metal para entrar en el electrolito), y el cátodo, el *polo negativo*, por donde la corriente sale del electrolito para pasar al metal; la circulación de electrones tiene lugar en sentido contrario.

2.6. Potencial y corrosión

Los potenciales de la serie electromotriz normal no son sino un reflejo de la energía potencial de los elementos en *estado metálico (reducido)* o con *valencia nula*, frente a la energía potencial de los mismos en *estado iónico (oxidado)* o con valencias positivas (*cationes*).

Cuanto más electronegativo es el potencial de un metal en contacto con una disolución de sus iones, tanto mayor es la tendencia a la corrosión de dicho metal (extremo superior de la serie electromotriz de los metales); por el contrario, cuanto más electropositivo es dicho potencial, tanto menor es la tendencia a la corrosión del metal mencionado (extremo inferior de la citada serie).

Así, pues, el valor del potencial de un metal en unas condiciones dadas determina el que el metal se corra o no en esas condiciones. Los metales suelen presentar dos series de valores distintos del potencial, más o menos bien delimitadas, y que con arreglo a lo indicado implican dos comportamientos distintos y aun opuestos del metal: un comportamiento *activo*, con disolución (ataque y corrosión) del metal, y otro *pasivo*, con producción de otros fenómenos, pero sin disolución ni corrosión metálica. Naturalmente que los *potenciales activos* o correspondientes al *estado activo* de los metales son, en cada caso, los más electronegativos, en tanto que los *potenciales pasivos* o correspondientes al *estado pasivo* son los más electropositivos.

La *pasividad* de los metales es, pues, un estado de garantía o protección contra la corrosión de los mismos, y al que se debe tender artificialmente cuando dicho estado no se da de una forma espontánea y natural en unas condiciones determinadas.

Cabe también considerar los *potenciales de óxido-reducción*, que son los correspondientes al proceso de paso de un anión o catión de un grado de valencia a otro distinto, con pérdida de electrones (oxidación) o ganancia de electrones (reducción), en cada

caso. Estos potenciales dependen, además, de las concentraciones iónicas en las formas oxidada y reducida, y se definen y valoran para unas concentraciones dadas y en condiciones de *reversibilidad de proceso*.

3. Mecanismo de la corrosión de armaduras en el hormigón

La corrosión metálica en general, y la del hierro en el hormigón en particular, es considerada a veces como un «fenómeno aleatorio» en el que el potencial del metal varía de una forma errática, fijándose o no, y, en el caso de fijarse, haciéndolo durante más o menos tiempo, bien sea en la *región de pasividad*, o bien en la de la *corrosión activa*, o bien en la de *óxido-reducción reversible*.

Ello es debido a que el hierro está *casi en equilibrio* con el agua en circunstancias normales y ordinarias, es decir, a que la *energía libre* de la reacción entre ambos es muy pequeña. Por ello, el hierro frente al agua *es siempre más o menos pasivo* en las citadas circunstancias, y *casi nunca total y perfectamente activo*, y por eso su potencial es caprichosamente variable e inestable.

Los «*seudo-potenciales*» *inestables* que en tales condiciones se miden tienen un carácter tanto más aleatorio cuanto más profunda es la pasividad, y recíprocamente: la observación de potenciales muy variables lleva a pensar, en primer lugar, en un fenómeno de pasividad.

Si se hace extensiva esta idea al caso de metales distintos, se llega a la conclusión de que la *serie electromotriz normal de los metales* no debe utilizarse para predecir el comportamiento de éstos desde el punto de vista de la corrosión, sino que, en su lugar, deben utilizarse las *series galvánicas prácticas*, y, aun así, no siempre hay garantía de coincidencia entre la predicción y la realidad, como demuestra sobradamente la experiencia. En todo caso la probabilidad de corrosión por formación de pilas galvánicas será tanto *menor* cuanto *más próximos* estén los metales en las series y cuanto *mayor* sea la relación superficial de ánodo a cátodo, para que la *densidad de corriente anódica* sea lo *menor* posible.

En el caso del hierro, los potenciales próximos a cero* son los más estables y representativos, pero resultan peligrosos desde el punto de vista de la corrosión, tanto si se consiguen natural como artificialmente, pues de existir una zona mucho más negativa en el mismo metal, se establecería una corriente de corrosión. Por otra parte, potenciales estables no se observan más que en medios alcalinos puros exentos de iones salinos (cal pura) y son los que se dan en la *protección catódica* del hierro, por apartamiento o ausencia de aniones salinos (concretamente del anión cloruro Cl^-).

En el hormigón de cemento portland, que es un medio de pH 12 teóricamente, no se observan estos potenciales tan estables, sino otros correspondientes a la *zona de pasividad*. Así, pues, la alcalinidad de los hormigones supone una circunstancia ventajosa para la protección de las armaduras, pues a causa de ella el hormigón se comporta frente al acero como un *inhibidor anódico*, ya que da lugar a la deposición de un recubrimiento protector sobre el metal y dificulta la difusión de oxígeno hacia el mismo, impidiendo la reacción catódica normal y, por lo tanto, el proceso completo, incluida la reacción anódica de corrosión.

Pero, si por una circunstancia cualquiera, el pH disminuye, puede alcanzarse un *potencial activo de disolución o corrosión* del hierro. Los aniones salinos, y concretamente el anión cloruro Cl^- , pueden, por regreso a las zonas catódicas después de una interrupción de la corriente de protección catódica cuando se utiliza este método protector, o por disminución del pH, dar al traste con la pasividad y provocar la corrosión de las armaduras.

* Potenciales referidos al semielemento de calomelanos saturado.

Corrosion des armatures dans les bétons armés et précontraints

Dr. J. Calleja.

Dans le chapitre général consacré à la «durabilité» ou résistance chimique dans le temps des liants hydrauliques (mortiers et bétons armés et précontraints), la partie concernant la «corrosion» des armatures occupe une place prépondérante pour son importance technique et économique.

Cette importance est reconnue de plus en plus, bien que la corrosion soit (ou ait été) un des thèmes les moins familiers dans le domaine de la construction. La raison est due à la force des faits et se manifeste nettement dans les tâches confiées et dans les problèmes posés aux laboratoires de recherche et d'essais des matériaux.

La corrosion est un phénomène physico-chimique qui tombe dans le domaine de l'ELECTROCHIMIE et qui doit être étudié et jugé conformément aux lois fondamentales de cette discipline. Il en est de même pour ce qui est des méthodes de «protection» contre la corrosion.

La corrosion est un «risque» aléatoire que l'on court et contre lequel il faut se garder à l'aide d'une assurance, représentée par ces mesures de protection.

Le remède «le plus facile» du point de vue «technique», et «moins coûteux» du point de vue «économique» est toujours de caractère «préventif» plutôt que «curatif», c'est-à-dire celui qui a été pris à l'étape du projet de l'ouvrage ou de la structure dont il s'agit.

Dans le cas du béton, la meilleure protection des armatures est donnée, en premier lieu, par l'application d'un «code de bonne pratique» à l'élaboration du matériau et à l'exécution de l'ouvrage, et, en second lieu, par l'observance des principes les plus élémentaires de l'électrochimie en ce qui concerne la corrosion.

L'utilisation d'additifs accélérants de prise et de durcissement de nature «chlorurée» et l'état de «contrainte» des armatures, sont des aspects qui méritent une considération spéciale, ainsi que les actions électrochimiques possibles dues à des «courants vagabonds» à travers les armatures de la structure.

Corrosion of reinforced and prestressed concrete reinforcements

Dr. J. Calleja.

Within the general question of durability, or chemical resistance of hydraulic cements in the course of time (mortars and reinforced and prestressed concretes), the problem of reinforcement corrosion is most important because of its technical and economic significance.

This importance is being increasingly appreciated every day, even though corrosion is (or has been) one of the least well known subjects within the field of construction. This importance is evident from the facts themselves, which become clear as a result of the problems that the research laboratories and testing establishments have to deal with.

Corrosion is a physicochemical phenomenon which belongs to the ambit of ELECTROCHEMISTRY, and should be studied and evaluated in accordance with the fundamental laws of electrochemistry itself. The same applies to the methods of protection that are to be adopted against corrosion.

Corrosion is a chance risk, and one should seek protection against it by some form of insurance, represented by the measures to avoid it.

The easiest cure, from a technical point of view, and the cheapest from an economical aspect, is always a preventive one, rather than a curative one, i. e., the measures of protection should be taken at the design stage of the structure or work in question.

In the case of concrete, the best protection for reinforcements is, in the first place, the adoption of a code of «good practice» in the elaboration of the material and the workmanship, and in the second place, the observance of the most elementary electrochemical principles in the actual matter of corrosion.

The use of accelerating additives in the setting and hardening which are of chlorinated nature, and the state of stress of the reinforcements, are aspects which deserve special interest, as well as the possible electrochemical actions due to «stray currents» travelling through the reinforcements of the structure.

Korrosion von Armaturen bei stahl- und vorgespannten Betonen

Dr. J. Calleja.

Im allgemeinen Kapitel über «Dauerhaftigkeit» oder chemische Beständigkeit der hydraulischen Konglomerate (Stahlmörteln und Stahl- und vorgespannte Betonen) nimmt der Abschnitt über «Korrosion» der Armaturen einen hervorragenden Platz ein wegen seiner technischen und wirtschaftlichen Bedeutung.

Diese Bedeutung tritt jeden Tag mehr zutage, obwohl die Korrosion eines der am wenigsten vertrauten Kapitel im Rahmen des Bauwesens ist (oder gewesen ist). Der Grund liegt in der Gewalt der Tatsachen und äussert sich klar in den den Materialforschungs- und Prüflaboratorien übertragenen und unterbreiteten Problemen.

Die Korrosion ist ein physikalisch-chemischer Vorgang, der zu dem Gebiet der ELEKTROCHEMIE gehört und der gemäss den grundlegenden Gesetzen dieser Disziplin untersucht und beurteilt werden muss. Dasselbe gilt für die «Schutzmethoden» gegen Korrosion.

Die Korrosion ist ein auf Zufall beruhendes «Risiko», das man eingeht und gegen welches man sich mittels einer «Versicherung» in Form dieser Schutzmassnahmen vorsehen muss.

Das «leichteste» Mittel vom «technischen» Gesichtspunkt und das «billigste» vom «wirtschaftlichen» Standpunkt aus ist immer das «vorbeugende» und nicht das «abhelfende», das heisst, ein Mittel, das schon in der Etappe der Projektierung des Baus oder der Struktur, um die es sich handelt, vorgesehen wurde.

Im Falle des Betons besteht der beste Schutz der Armaturen in erster Linie in der Anwendung eines «Kodex über gesunde Praxis» bei der Herstellung des Materials und der Ausführung des Baus und in zweiter Linie in der Berücksichtigung der elementarsten Begriffe der Elektrochemie im Hinblick auf Korrosion.

Die Verwendung von «chloridhaltigen» Zusätzen zur Beschleunigung der Bindung und Erhärtung, und der «Spannungszustand» der Armaturen sind Gesichtspunkte, die einer besonderen Beachtung bedürfen, sowie die möglichen elektrochemischen Einwirkungen zufolge der «ableitenden Ströme» in den Armaturen der Struktur.