

# LA CORROSIÓN DEL HORMIGÓN ARMADO EN AMBIENTE MARINO: CONTENIDO CRÍTICO DE CLORUROS.

Bermúdez, M. A.<sup>1</sup>, Alaejos, P.<sup>2</sup>, Lanza, V.<sup>3</sup>

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX – Ministerio de Fomento), C/ Alfonso XII, 3 y 5, 28014 – Madrid. mabermud@cedex.es, palaejos@cedex.es, vlanza@cedex.es

## Abstract

The objective of this project has been to study the behaviour of reinforced concrete on the caissons of two wharves, constructed in the Mediterranean coast with a concrete of 25 N/mm<sup>2</sup>, a normal portland cement content of 300 kg/m<sup>3</sup>, and located in a submerged marine environment. The preliminary conclusions show that the chloride diffusion is faster than expected in submerged concrete, but this effect may be compensated by the absence of oxygen, so the chloride threshold to initiate corrosion is also much higher than in atmospheric marine environment.

**Keywords:** chloride threshold, corrosion, reinforced concrete, submerged marine environment

## Resumen

El objetivo del presente trabajo ha sido estudiar el comportamiento del hormigón armado utilizado en los cajones de dos muelles construidos en la costa Mediterránea con hormigón de categoría 25 N/mm<sup>2</sup> y contenido de cemento igual a 300 kg/m<sup>3</sup>. Los cajones estudiados permanecen sumergidos permanentemente. Las conclusiones preliminares señalan que en el hormigón sumergido la velocidad de difusión de cloruros es mucho más elevada de lo que cabría esperar, pero este efecto queda compensado porque la ausencia de oxígeno eleva notablemente el contenido crítico de cloruros necesario para el inicio de la corrosión, muy superior al recogido en la normativa nacional e internacional.

## I. Introducción.

La mayoría de las aguas de mar presentan una composición química uniforme, caracterizada por la presencia de un 3,5% de sales solubles en peso. Las mayores concentraciones iónicas son las del Na<sup>+</sup> y del Cl<sup>-</sup>, que son de 11.000 y 20.000 mg/litro, respectivamente. También hay cantidades significativas de Mg<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, normalmente 1.400 y 2.700 mg/litro, respectivamente. El pH varía entre 7,5 y 8,4<sup>1</sup>.

Por lo tanto, el hormigón expuesto a un ambiente marino puede deteriorarse debido a los efectos combinados de la acción química de estos constituyentes del agua de mar sobre los productos de hidratación del cemento, de la expansión álcali-árido (cuando hay áridos reactivos), de la presión de cristalización de sales en el hormigón si una cara de la estructura está sometida a condiciones de humedad y la otra a condiciones de secado, a la acción del hielo en climas fríos, a la corrosión de las armaduras y a la erosión física debida a la acción de las olas y de las partículas en suspensión. Cada una de estas acciones provoca un aumento de la permeabilidad del hormigón, lo que contribuye a que progrese el ataque de la causa inicial y el de los demás tipos de acción<sup>1</sup>. De todas estas posibles patologías, la corrosión de las armaduras suele ser la principal causa de deterioro del hormigón en estructuras de hormigón armado expuestas al agua de mar.

## II. Corrosión del acero en el hormigón.

La corrosión del acero en el hormigón es un proceso electroquímico. Los potenciales electroquímicos que forman las pilas de corrosión se pueden generar de dos formas<sup>1</sup>:

- Las pilas de composición se pueden formar cuando se colocan dos metales diferentes dentro del hormigón, como las armaduras de acero y los conductos de aluminio, o cuando existen variaciones significativas en las características superficiales del acero.
- Las pilas de concentración se pueden formar debido a diferencias en la concentración de los iones disueltos cerca del acero, como los álcalis, cloruros o el oxígeno.

Como consecuencia, uno de los dos metales (o algunas partes del metal si sólo hay uno) se convierte en anódico y el otro en catódico<sup>1,2</sup> (figura 1).

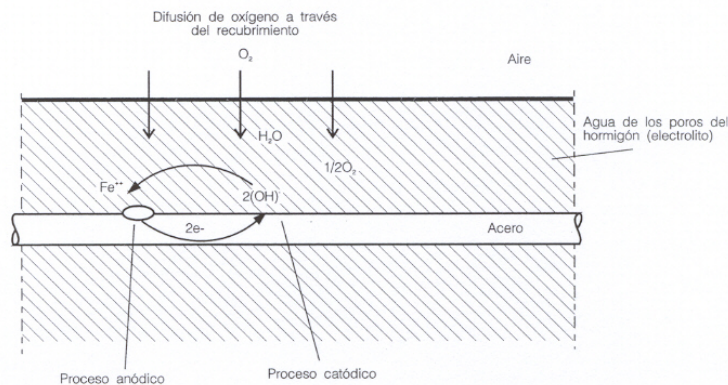
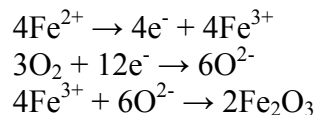
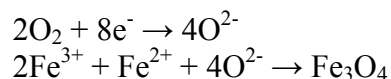


Figura 1.- Corrosión de las armaduras en el hormigón. Modelo simplificado<sup>3</sup>.

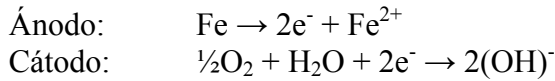
En condiciones normales, el acero embebido en el hormigón se encuentra amparado por una doble protección: física (el espesor del recubrimiento de hormigón) y química (el pH alcalino del hormigón, con valores habituales de 12-13, que sitúa al acero en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix, en la que se forma en la superficie del acero una capa protectora de óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de espesor muy pequeño, del orden de 100.000 Å, que impide toda corrosión ulterior)<sup>2,4</sup>. Las reacciones de formación de esta capa protectora de óxido son<sup>5</sup>:



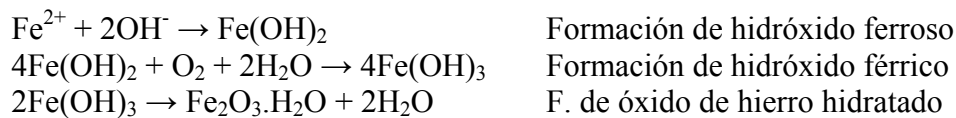
Sin embargo, la capa pasiva consiste no sólo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sino que es una mezcla de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entremezclados con hidratos del cemento. Pero el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no es un óxido pasivo, ya que su porosidad es muy elevada comparada con la del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se puede representar así<sup>5</sup>:



El proceso anódico no puede producirse hasta que la capa protectora del acero se hace permeable por la acción de los iones  $\text{Cl}^-$ . El proceso catódico no se produce hasta que en la superficie del acero se dispone de una cantidad suficiente de oxígeno y agua. Las reacciones son<sup>1,2</sup>:



Inicialmente se produce hidróxido ferroso de color verdoso y, con mayor grado de oxidación, óxido ferroso-férrico, de color negro, e hidróxido férrico, rojizo<sup>2</sup>. En ausencia de suficiente oxígeno, no se forma óxido expansivo ya que no se puede desarrollar la formación de hidróxido férrico. Las reacciones son<sup>5</sup>:



La transformación del hierro metálico en óxido ( $\text{FeO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ) viene acompañada de un incremento de volumen que puede llegar a ser del 600% del tamaño original del metal, lo que se considera la principal causa de la expansión y fisuración del hormigón<sup>1,2</sup>.

### III. Contenido crítico de cloruros.

El contenido crítico de cloruros es la cantidad de cloruros que provoca la corrosión activa del acero. Hasta ahora no se ha encontrado un valor único de este contenido crítico, debido a que varía en función de las características del hormigón (pH de la solución de los poros, contenido de humedad (figura 2), temperatura, tipo de catión que acompaña al cloruro, contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  y finura del cemento, adiciones, etc.) y del acero (composición, impurezas, desigualdades de la superficie, envejecimiento)<sup>6</sup>. Todos estos parámetros influyen en la naturaleza de la capa pasiva, lo que determina el potencial eléctrico que presenta la armadura. Además, la naturaleza de la capa pasiva evoluciona con el tiempo, y por lo tanto también lo hace el potencial. Pourbaix confirmó que el acero situado en soluciones alcalinas que contengan iones cloruros puede sufrir corrosión localizada, por lo que para un pH y una concentración de cloruros determinada, se puede detectar un potencial (llamado potencial de picadura), por encima del cual el acero se corroe<sup>7</sup>.

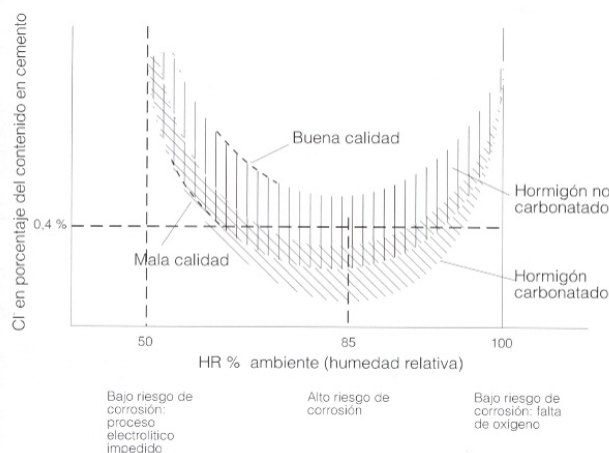


Figura 2.- Variación del contenido crítico en cloruros según la humedad ambiente<sup>3</sup>.

Los cloruros pueden estar en el hormigón<sup>4,8</sup>:

- Combinados: unidos química o físicamente a los minerales del cemento o a los productos de hidratación (por ejemplo, sal de Friedel:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Se considera que los cementos con un bajo contenido en aluminato tricálcico tienen menor capacidad para fijar cloruros<sup>4</sup>.
- Libres: en la solución de los poros del hormigón.

Sólo resultan peligrosos los cloruros que quedan disueltos en la fase acuosa de los poros.

Si el hormigón no está carbonatado, un 0,05% de ión  $\text{Cl}^-$  con relación al peso del hormigón o un 0,4% de ión  $\text{Cl}^-$  con relación al peso del cemento, es un buen criterio para establecer un riesgo de corrosión incipiente, aunque el valor crítico puede ser mucho más elevado, o más bajo, dependiendo de otras influencias (humedad relativa, empleo de cementos de baja alcalinidad o con bajo contenido en aluminato cálcico<sup>8</sup>; algunas fuentes<sup>5</sup> deducen, a partir de ensayos realizados, que el contenido crítico de cloruros es aproximadamente 2 veces superior en el hormigón sumergido que en el situado en la zona de salpicaduras).

Los contenidos críticos de cloruros recogidos en la bibliografía varían entre 0,17 y 2,2%, expresado como %Cl totales en peso de cemento<sup>5</sup>. En la siguiente tabla se presenta el contenido crítico de cloruros (en peso de cemento) que provoca el inicio de la corrosión recogido por diferentes autores<sup>9</sup>:

	Solubles en agua	Solubles en ácido
ACI 201	0,10 a 0,15*	-
ACI 222	-	0,20
ACI 318	0,15 a 0,30	0,20
BS 8110	-	0,40
Normas Australianas	-	0,60
RILEM	-	0,40
Normas Noruegas	-	0,60
Hope e Ip	-	0,10 a 0,20
Everett y Treadaway	-	0,40
Thomas	-	0,50
Hussain, Al-Gahtani y Rasheeduzzafar <sup>¥</sup>	-	0,18 a 1,2
Page y Havdahl	0,54	1,00
Stratfull	-	0,15

\*0,10: ambiente húmedo expuesto a cloruros; 0,15: ambiente húmedo no expuesto a cloruros.

<sup>¥</sup> Valor crítico usado en un estudio.

Los valores indicados por el ACI 201, ACI 222 y BS 8110 son límites normativos y no verdaderos valores críticos de inicio de corrosión

La concentración de cloruros totales (expresado como %Cl totales en peso de cemento) al nivel de las armaduras medido en diferentes estructuras reales con corrosión también se mueve en un amplio rango, según se muestra en la siguiente tabla:

Estructura	Resist. (MPa)	Edad (años)	Recubrim. (mm)	Relación a/c	Corrosión	Ambiente	Contenido cloruros	
							Superficie	Armadura
Dique 20 Portugal <sup>10</sup>	17,6	5	40	0,7	Muy grave	2 ciclos/año	1,53-5,36	1,07 – 3,06
Dique 21 Portugal <sup>10</sup>	17,6	5	40	0,7	Muy grave	2 ciclos/mes	1,38-1,68	1,15 – 1,45

Estructura		Resist. (MPa)	Edad (años)	Recubrim. (mm)	Relación a/c	Corrosión	Ambiente	Contenido cloruros	
								Superficie	Armadura
Muelle Portugal <sup>10</sup>	Pilas	-	24	-	-	-	Marea-sumergida	1,84	1,38 – 0,99
	Vigas	35	24	30 – 50	-	Muy grave - grave	Salpicaduras - marea	1,38	1,07 – 1,30
	Losa	30	24	30 – 50	-	Muy grave	Salpicaduras	0,77	0,54 – 0,38
Puerto de Muroran <sup>11</sup>		34	66	75-175	0,73	Mínima	Marea-sumergida	1,28	0,47
Muelle Sidney <sup>12</sup>		40	20	40	0,53	Media	Salpicaduras	-	0,1 – 0,5
P. Tay Road <sup>13</sup>		22-68	27	75	0,44-0,66	Grave	Salpicaduras	0,6-2,5	0,15-1,25
Dique hormigón <sup>14</sup>		18-36	20	40	0,6-0,7	Grave	1 ciclo/sem.	2,91-1,57	2,3-1,1

Otros autores indican que el contenido crítico de cloruros totales para iniciar la corrosión varía entre 0,45 y 0,97% en peso de cemento, en función del contenido de C<sub>3</sub>A; sin embargo, el contenido crítico de cloruros libres para iniciar la corrosión presenta valores aproximadamente constantes en torno al 0,1% en peso de cemento, lo que indicaría que los valores de cloruros libres son más fiables para establecer un valor límite de inicio de la corrosión<sup>15</sup>.

#### IV. Métodos experimentales.

El objetivo del presente trabajo ha sido estudiar el comportamiento frente a la penetración de cloruros del hormigón armado utilizado en los cajones de dos muelles (en adelante, Muelle A y Muelle B) construidos en la costa Mediterránea con hormigón de categoría 25 N/mm<sup>2</sup>, contenido de cemento igual a 300 kg/m<sup>3</sup> y recubrimiento de 40 mm, y situados en ambiente marino sumergido (en la fotografía 1 se muestra la construcción de un muelle con cajones flotantes y en la figura 3 un croquis de un cajón flotante con celdas circulares).



Fotografía 1.- Construcción de un muelle con cajones flotantes.

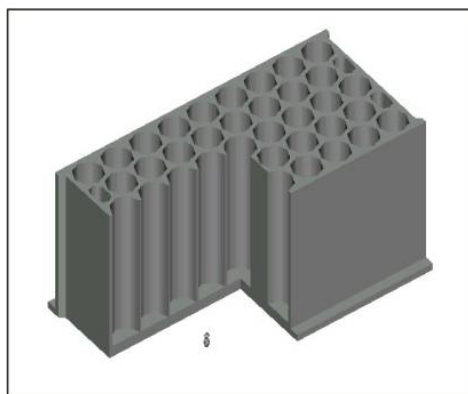


Figura 3.- Croquis de un cajón flotante de hormigón armado.

Para realizar el estudio, inicialmente se ha analizado la información correspondiente a la fabricación del hormigón y datos del proyecto de los cajones. Tras la extracción de testigos, en laboratorio se ha inspeccionado el aspecto del hormigón y de las armaduras, para a continuación someterlos a una serie de ensayos de determinación del contenido de cloruros solubles en ácido.

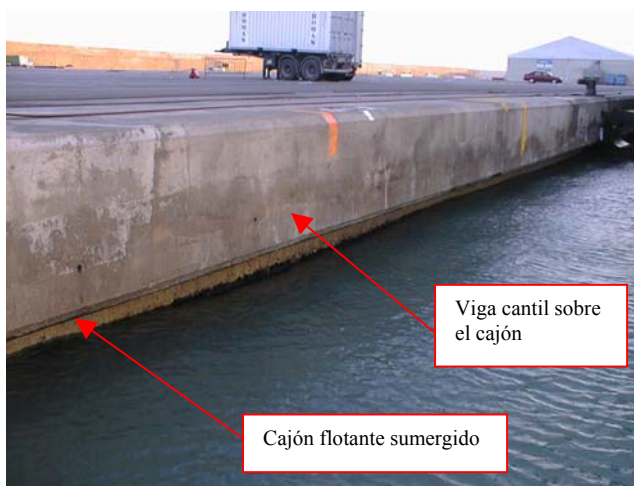
La metodología de estudio de los hormigones de los cajones de los dos muelles ha seguido los siguientes pasos:

#### IV.1. Recopilación de información

A partir del proyecto de construcción de los muelles se han obtenido las características de los cajones flotantes (dimensiones, tipología, detalles de armado, etc.) y del hormigón empleado para construirlos (resistencia característica, relación a/c, etc.). De los resultados del control de calidad realizado durante la ejecución de la obra se ha obtenido la resistencia de las tongadas de los cajones en los que se han extraído testigos para realizar este estudio, y en el caso del Muelle A, el contenido de cloruros de los materiales empleados en la fabricación del hormigón.

#### IV.2. Inspección visual y extracción de testigos

En ambos muelles el paramento en contacto con el agua de mar no se ha podido inspeccionar pues estaba prácticamente sumergido en su totalidad y la carrera de marea diaria es prácticamente nula. Sobre los cajones se construye in situ una viga cantil de hormigón, en la que se sitúan los diferentes sistemas de carga-descarga de barcos, y que es la que suele quedar por encima de la cota de marea baja. En la Fotografía 2 se muestra el aspecto del muelle desde el mar, en la que se aprecia que el cajón está prácticamente sumergido.



Fotografía 2.- Vista del paramento en contacto con el agua de mar.

En cada uno de los cajones estudiados (tres en cada muelle) se han realizado dos sondeos verticales de 100 mm de corona exterior, con un diámetro final del testigo de 83 mm, por lo que finalmente se dispone de 6 sondeos del Muelle A (denominados A1 a A6) y cinco del Muelle B (B1 a B5). Dado que se trata de determinar el perfil de penetración de cloruros, en cada cajón el primer sondeo se ha intentado situar justo detrás de la armadura más próxima al paramento en contacto con el agua de mar, y el segundo sondeo se sitúa a continuación, aunque solapándose 2 cm con el anterior (Fotografía 3).



Fotografía 3.- Realización de sondeos en los muelles.

## V. Resultados experimentales.

### V.1. Recopilación de información

El Muelle A se construyó 4,5 años y el Muelle B 6,5 años antes del inicio de este estudio. El hormigón empleado era H-250, y en el caso del Muelle A contenía 300 kg de cemento/m<sup>3</sup> de hormigón, cemento tipo I52,5-SR y relación a/c de 0,5; el recubrimiento era de 40 mm en ambos Muelles. La coronación de los cajones del Muelle A se encuentran sólo unos 30 cm por encima del nivel del mar, mientras que en los del Muelle B esta distancia es de unos 10 cm.

La tipología del aligeramiento es circular en ambos casos, y también en los dos Puertos se fabricaron los cajones in situ; por el procedimiento constructivo, el curado se realizó con agua de mar. La armadura horizontal (de 16 mm de diámetro para el Muelle A y de 12 mm para el Muelle B) es la que se sitúa más próxima a la superficie en contacto con el mar.

Según el control de calidad, el contenido inicial de cloruros en los materiales del Muelle A era: 0,011% en el cemento, 0,034% en el agua y 0,005% en los áridos. Las resistencias del control de calidad fueron:

**TABLA 1. Datos del control de calidad de los cajones.**

	Muelle A		Muelle B	
Resistencias control de calidad (N/mm <sup>2</sup> )	Cajón 1	38,4	Cajón 1	29,8
	Cajón 2	32,6	Cajón 2	28,7
	Cajón 3	37,5	Cajón 3	26,8

### V.2. Inspección visual y extracción de testigos

De la inspección visual de los testigos hay que destacar que en general no se observaban fisuras, juntas, presencia de cuerpos extraños, porosidad elevada ni ningún otro tipo de anomalía destacable, tan sólo unas coqueras puntuales. El hormigón tenía un color uniforme, y el árido y la pasta estaban homogéneamente distribuidos. El árido era de machaqueo, con un tamaño máximo de 20 mm. En el testigo B4 (correspondiente al Muelle B) se observa una fisura longitudinal y una coquera de gran tamaño.

Los sondeos cortaron en algunos casos armaduras del cajón, pero en ningún caso se observaban signos de corrosión en dichas armaduras, como se muestra en las siguientes fotografías.



Fotografía 4. Armadura sin corrosión.



Fotografía 5. Armadura sin corrosión.

En los testigos extraídos se ha cortado una rodaja de 10 cm para realizar los ensayos de determinación de cloruros. En esa rodaja se han realizado 3 cortes longitudinales paralelos al paramento en contacto con el mar (Figura 4), para así obtener 4 lonchas de 2 cm de espesor y 10 cm de longitud, con las que se han realizado los análisis químicos según la norma ASTM C1152.

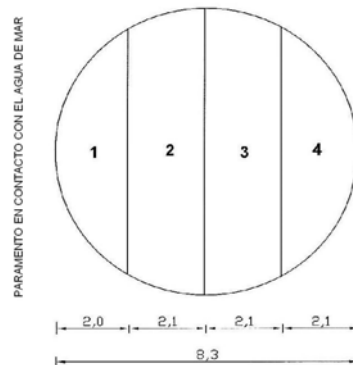


Figura 4.- Croquis de la división del testigo en cuatro muestras para el análisis de cloruros.

Los resultados obtenidos en los ensayos químicos se indican a continuación, en función de la profundidad (en cm) a la que se toma la muestra:

**TABLA 2. Cloruros totales (expresado en % en peso de cemento, considerando una dosificación de cemento de 300 kg por m<sup>3</sup> de hormigón).**

TESTIGO	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Profundidad de la muestra (cm)							
		7-9	9-11	11-13	13-15	14-16	16-18	18-20	20-22
A1	2.270	1,0	0,5	0,3	0,3	-	-	-	-
A2	2.270	-	-	-	-	0,2	0,2	0,1	0,1
A3	2.300	0,7	0,5	0,3	0,3	-	-	-	-
A4	2.300	-	-	-	-	0,3	0,2	0,2	0,1
A5	2.270	0,3	0,3	0,2	0,2	-	-	-	-
A6	2.270	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,1



TESTIGO	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Profundidad de la muestra (cm)							
		3-5	5-7	7-9	9-11	12-14	14-16	16-18	18-20
B1	2.290	1,3	1,6	1,7	1,5	-	-	-	-
B2	2.290	-	-	-	-	1,2	0,8	0,7	0,8
TESTIGO	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Profundidad de la muestra (cm)							
		6-8	8-10	10-12	12-14	15-17	17-19	19-21	21-23
B3	2.260	-	-	-	-	0,7	0,7	0,6	0,7
B4	2.230	2,1	1,6	1,6	1,3	-	-	-	-
B5	2.230	-	-	-	-	1,2	1,1	0,9	0,8

## VI. Discusión de resultados.

La Instrucción EHE<sup>16</sup> (art. 30.1.) limita el contenido total de ión cloro del hormigón, expresado (dada la capacidad de fijación y neutralización de los cloruros que tiene el cemento) en términos de porcentaje en peso del cemento, a un máximo del 0,4%. Por lo tanto, en los dos primeros cajones ensayados del Muelle A hay un contenido excesivo de cloruros hasta una profundidad de unos 11 cm, mientras que en el tercero se situaría el umbral a unos 7 cm de profundidad, como se observa en las celdas sombreadas de la tabla 2.

En los tres sondeos del Muelle B hay un contenido excesivo de cloruros hasta una profundidad superior a los 20 cm.

En ambos muelles no se observa corrosión en las armaduras cortadas al extraer los testigos, a pesar de estar situadas a tan sólo 5 cm del paramento exterior.

## VII. Conclusiones.

La inspección visual de las armaduras indica que no hay síntomas de corrosión a pesar de que el contenido de cloruros a esa profundidad sea muy superior al 0,4% indicado en la EHE, debido a que el acceso de oxígeno hasta las armaduras es escaso al encontrarse el hormigón totalmente saturado de agua. Por lo tanto, en ambiente marino sumergido, el contenido crítico de cloruros que supone el inicio de la corrosión debe ser bastante superior al 0,4%, y según los datos del Muelle B, al menos superior al 1,34% en peso de cemento.

## VIII. Bibliografía.

- 1 Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. "Concrete. Structure, Properties And Materials", 113-178. Prentice Hall, 1986.
- 2.- GÁLLIGO ESTÉVEZ, J. M. (1998). Los procesos de corrosión de las armaduras. En CEDEX. Curso sobre durabilidad y reparación de estructuras de hormigón. Madrid: Ed.
- 3.- GRUPO ESPAÑOL DEL HORMIGÓN (1996). Durabilidad de estructuras de hormigón. Guía de diseño CEB, boletín GEHO nº 12. Madrid: Ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.
- 4.- BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION. (2000). Corrosion of steel in concrete. Digest 444 (parts 1 to 3). Londres: CRC.
- 5.- SANDBERG, P. (1998). Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete. Report TVBM-1015. Lund, Suecia: Lund Institute of Technology, Division of Building Materials.

- 6.- CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. y ALONSO, C. (2002). "Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and of the non-stationary diffusion coefficient values". Corrosion Science, Vol. 44, 2409-2424.
- 7.- ALONSO, C., CASTELLOTE, M. y ANDRADE, C. (2002). "Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements". Electrochimica Acta, Vol. 47, 3469-3481.
- 8.- RILEM (). Corrosion of steel in concrete. Report of the Technical Committee 60-CSC. : P. Schiessl.
- 9.- HWAN OH, B. y SEOK JANG, B. (2003). "Chloride diffusion analysis of concrete structures considering effects of reinforcements". ACI Materials Journal, March-April, 143-149.
- 10.- COSTA, A. y APPLETON, J. (2002). "Case studies of concrete deterioration in a marine environment in Portugal". Cement and Concrete Composites, Vol. 24, 169-179.
- 11.- OZAKI, S. y SUGATA, N. (1988). "Sixty-year-old concrete in a marine environment". SP 109-26. En AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Concrete in Marine Environment. Second International Conference. ACI SP 109. Detroit: Ed. V.M. Malhotra.
- 12.- ROPER, H. ET AL. (1988). "Site and laboratory evaluation of repairs to marine concrete structures and maintenance methodologies-two case studies". SP 109-25. En AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Concrete in Marine Environment. Second International Conference. ACI SP 109. Detroit: Ed. V.M. Malhotra.
- 13.- WOOD, J.G.M. y CRERAR, J. (1997). "Tay Road Bridge: analysis of chloride ingress variability & prediction of long term deterioration". Construction and Building Materials, Vol. 11, nº 4, 249-254.
- 14.- CEB (1998). "Strategies for testing and assessment of concrete structures". Guidance Report. Boletín CEB nº 243. Lausanne, Suiza: Ed. CEB.
- 15.- OH, B.H., YANG, S.Y. y SHIN, Y.S. (2003). "Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures". Magazine of Concrete Research, Vol. 55, Nº 2, April, 117-124.
- 16.- "Instrucción de hormigón estructural EHE". Ministerio de Fomento, Madrid 2000.