

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL NITRITO DE  
CALCIO COMO AGENTE INHIBIDOR DE  
LA CORROSION

André Velarde Ch. y Carlos Fosca P.\*

INTRODUCCION

La Corrosión en las barras de acero de concreto armado trae consigo un deterioro y representa hoy en día grandes pérdidas económicas para el país, ya que es un factor limitante en la vida de las estructuras.

Hasta el momento se han desarrollado diversas técnicas para controlar la corrosión como son: las resinas epóxicas, protección catódica, uso de barras galvanizadas, tratamientos en la superficie de concreto (a base de pinturas), así como uso de los inhibidores, sin embargo de los diversos inhibidores que se conocen se ha elegido para estudiarlo al nitrito de calcio por considerar que no afectan las propiedades físico-mecánicas del sistema (acero/hormigón). La finalidad de este estudio es evaluar el comportamiento frente a la corrosión de mezclas de concreto armado con adición de nitrito de calcio en presencia de contaminantes como son los iones cloruro que pueden estar presentes en el hormigón y con ello acelerar la corrosión de los refuerzos metálicos embebido en él.

---

\* Laboratorio de Corrosión de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación de las probetas de concreto armado

Se elaboraron un total de 60 probetas de acero de construcción con una longitud total de 13,5 cm. y una longitud neta de ensayo de 6.0 cm. por espécimen. Los extremos de las probetas de acero fueron aisladas de la mezcla de concreto a fin de exponer únicamente la zona central de los especímenes a la acción potencialmente corrosiva de las condiciones del ensayo electroquímico. El aislamiento se efectuó cubriendo los extremos de las barras con tuberías de PVC y rellenando los espacios vacíos entre la tubería y la barra de acero corrugado con la resina poliéster.

En la elaboración de la mezcla de concreto la proporción de los agregados fue la siguiente:

Relación Agua/Cemento = 0.6	
Peso de Agua	500 g
Peso de Cemento	833 g
Peso de Agregado Fino	1924 g
Peso de Agregado Grueso	1779 g

### Adición de Cloruros a la mezcla

Los cloruros fueron añadidos a cada mezcla en forma de cloruro de calcio dihidratado de acuerdo a las proporciones siguientes:

% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (% en peso de cemento)	Cantidad de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en peso (g) Agua/Cemento=0,6
0,0	0,00
0,5	4,16
1,0	8,30
2,0	16,60
2,5	20,80
3,0	25,00
4,0	33,20

Se les dejó secar durante 24 horas, pasadas las cuales se inició el proceso de curado.

### Adición de Nitritos a la Muestra

Después de agregar los cloruros se procedió a añadir nitrito de calcio a las mezclas.

El nitrito de calcio es sólido por lo que se añadió junto con el agua de amasado para que se disuelva antes de mezclarse con el concreto.

La cantidad de nitritos a agregarse a la mezcla dependió de la cantidad de cloruros que ésta contenía y la cantidad de cloruros de cada mezcla se escogió de manera que se tuviera una elevada probabilidad de corrosión, es decir, una cantidad altamente agresiva a la barra de acero, adicionándose las siguientes cantidades de nitrito de calcio.

% $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ (% en peso de cemento)	Cantidad de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ en peso (g) agua/cemento = 0.6
0,0	0,00
1,0	8,30
2,0	16,60
2,5	20,80
3,0	25,00
4,0	33,20
5,0	41,40
6,0	49,60
7,0	57,80
7,5	61,90
8,0	66,00
9,0	74,20

## Metodología del Ensayo Galvanostático

El potencióstato actúa, para fines del ensayo como galvanostato.

La resistencia "R" está conectada en serie con el electrodo de trabajo y se fijó el valor de ésta en 500 ohmios. Con este tipo de conexión del potencióstato se puede obtener una corriente constante que fluirá a través del electrodo y la probeta de acero embebida en concreto.

El área en contacto con el concreto (interfase acero-concreto) es de aproximadamente  $24 \text{ cm}^2$ , a la cual se le hace pasar una corriente de  $0,5 \text{ mA}$ , lo que da como resultado una densidad de corriente de  $J=21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $2110^{-6}$ ); valor suficiente para vencer la resistencia natural del sistema y forzar el acero hacia un estado de oxidación (las probetas que han estado curándose en agua durante 24 horas, son ensayadas inmediatamente).

Se procede ensayando la barra izquierda y luego la barra derecha. Antes de ensayar cualquiera de las barras se debe tomar nota del potencial inicial de ambas barras, luego se hace pasar la corriente de  $0,5 \text{ mA}$  por el circuito. Esto se consigue colocando la perilla selectora del potencióstato en la posición "I", y girando el dial hasta conseguir la corriente indicada en el amperímetro.

Se toman lecturas del potencial de la barra referido al electrodo de Calomelano saturado (E.C.S.= $241 \text{ mV}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  respecto al de hidrógeno) cada 15 segundos durante los siguientes 2 minutos, y luego cada minuto (después de 30 minutos o dependiendo del comportamiento de la curva, las mediciones se pueden hacer cada 5 minutos).

El ensayo dura aproximadamente de 60 a 80 minutos por barra dependiendo del porcentaje de cloruros añadidos y del electrólito utilizado (en este caso fue agua destilada con  $6 \text{ g}$  de  $\text{NaCl}/\text{L}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las probetas se prepararon utilizando cemento Andino (Portland: tipo 1) y de acuerdo a lo indicado en la parte experimental.

Probetas preparadas:

CONDICIONES (% en peso de cemento)		DESIGNACION DE LA PROBETA (según codificación; cap2)			
Contenido de Cloruro de Calcio:	0,0%	60AN0000			
		60AN2010 60AN2020 60AN2020 60AN2030			
Contenido de Cloruro de Calcio:	2,0%	60AN2040 60AN2050 60AN2060 60AN2080			
		60AN2500 60AN2510 60AN2525 60AN2550 60AN2575			
		Contenido de Cloruro de Calcio:	2,5%	60AN3000 60AN3015 60AN3030 60AN3060 60AN3080 60AN3090	
				Contenido de Cloruro de Calcio:	3,0%

### Contenido de Cloruros en Concreto Húmedo

Se hizo la determinación de Cloruros solubles en las mezclas de concreto (probetas por titulación con nitrato de plata, obteniéndose los resultados siguientes:

$$a/c \text{ (agua/cemento)} = 0,6$$

% agregado de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por peso de cemento	Mc Peso Neto de la mezcla	V( $\text{AgNO}_3$ )	% de cloruros solubles por masa de cemento	% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Peso de cemento xx
0,0	1457	0,8	0,03	0,07
2,0	1444	23,6	0,89	1,94
2,5	1453	27,5	1,03	2,27
3,0	1445	35,8	1,35	2,95

## Potenciales Iniciales

Valores de potenciales iniciales obtenidos después de 24 hrs. de curado (Para mejor visualización de los resultados, se trabajará con tres grupos 2,0, 2,5, 3,0% de cloruro de calcio; % en peso de cemento).

Código	%CaCl <sub>2</sub>	%Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Ecorr (mV ECS)
60AN2000	2,0	0,0	-440 ... -530
60AN2010	2,0	1,0	-380 ... -420
60AN2020	2,0	2,0	-203 ... -257
60AN2030	2,0	3,0	-219 ... -251
60AN2040	2,0	4,0	-150 ... -205
60AN2050	2,0	5,0	-182 ... -207
60AN2060	2,0	6,0	-171 ... -171
60AN2500	2,5	0,0	-480 ... -545
60AN2510	2,5	1,0	-476 ... -550
60AN2525	2,5	2,5	-385 ... -230
60AN2550	2,5	5,0	-201 ... -230
60AN2575	2,5	7,5	-206 ... -227
60AN3000	3,0	0,0	-570 ... -580
60AN3015	3,0	1,5	-480 ... -575
60AN3030	3,0	3,0	-303 ... -420
60AN3060	3,0	6,0	-267 ... -330
60AN3080	3,0	8,0	-220 ... -275
60AN3090	3,0	9,0	-190 ... -190

Observando al grupo que contiene 2,0% de cloruro de calcio, se nota que conforme vamos agregando nitrato de calcio a las mezclas los valores de potencial inicial van aumentando (disminuyendo en valor absoluto), lo cual se repite para los grupos de 2,5% y 3,0% de cloruro de calcio.

En el primero de los grupos (2,0% de cloruro de calcio) la probeta inicial (60AN2000) tiene un Ecorr=530mV, mientras la última del grupo (60AN2060) tiene un Ecorr=-171mV. La variación del Ecorr es significativa, se está pasando de un estado inicial con el elevado Icorr (velocidad de corrosión) y elevada probabilidad de corrosión en el caso de la probeta 60AN2060, a otro estado con un Ecorr mucho menor (en valor absoluto) y con un Icorr menor. Esta relación directa entre el Ecorr y el Icorr o de velocidad de corrosión se

puede establecer a partir de las curvas de Evans como se muestra en la figura 1 (se observa que al disminuir el valor de  $E_{corr}$  en valor absoluto, el  $I_{corr}$  aumenta, lo que implica un aumento de la velocidad de corrosión); esto se debe a la despolarización anódica que se produce en la barra de acero ocasionada por la presencia de los iones cloruro.

Al analizar las mezclas libres de nitrito de calcio (60AN2000, 60AN2500, 60AN3000), la tendencia de los valores de  $E_{corr}$  (potencial inicial) es a disminuir en valor absoluto conforme la cantidad de cloruro de calcio agregada disminuye, lo cual es lógico pues a mayor cantidad de cloruro de calcio la probabilidad de corrosión será mayor y más severa [1]. Esto puede observarse en la figura 2 en la que se muestra el comportamiento de las probetas libres de nitritos (entiéndase por libres a aquellas probetas a las cuales no se les agregó nitrito de calcio).

El comportamiento de las probetas con diferentes cantidades agregadas de nitrito de calcio y cloruro de calcio se puede apreciar en la figura 3, en la que se observa que la tendencia de las curvas es la misma (2,0%, 2,5% y 3,0% de cloruro de calcio), pero los potenciales iniciales varían, disminuyendo en valor absoluto conforme la cantidad de cloruro de calcio disminuye.

Se cuenta entonces con un sistema en el que por un lado, a medida que se agregan cloruros el  $E_{corr}$  de las probetas tiende a aumentar en valor absoluto, mientras que conforme se agregan nitritos el potencial tiende a disminuir en valor absoluto. Podemos afirmar entonces que mientras uno promueve la corrosión del metal (cloruros), el otro la inhibe (nitritos) generando una capa protectora que impide el paso de los iones cloruro.

Se podría suponer que el comportamiento de una probeta con un alto contenido de cloruros y nitritos (cloruro de calcio y nitrito de calcio) equivaldría en comportamiento al de otra probeta sin nitritos, pero con una menor cantidad de cloruros. Esto podría hacerse por comparación directa de los  $E_{corr}$  de las probetas con nitritos y cloruros con las probetas que sólo contienen cloruros. Estudios realizados en otros institutos de investigación han corroborado el hecho de que para el sistema acero-hormigón existe una relación directa entre el  $E_{corr}$  y el  $I_{corr}$  del sistema. Sin embargo, la determinación de un valor equivalente de cloruros en mezclas con adiciones de nitritos y cloruros sólo puede ser comprobada mediante técnicas que permitan una evaluación directa del  $I_{corr}$ . Se hace necesario pues estudios posteriores que lleven a corroborar esta suposición que en base a los resultados de los  $E_{corr}$  nosotros hemos asumido.

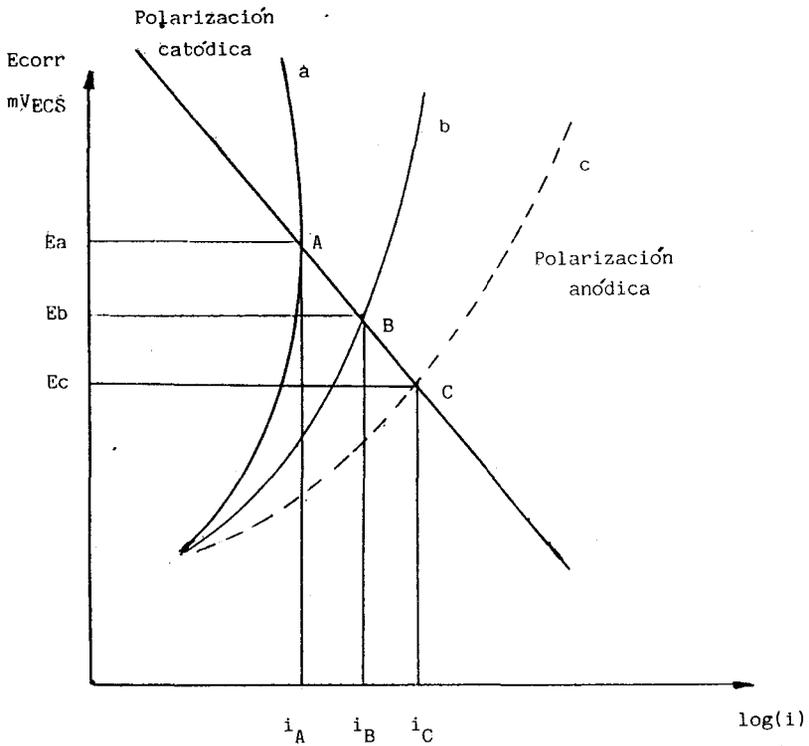


FIGURA 1: Diagrama de Evans correspondiente a la corrosión por cloruros de las armaduras embebidas en concreto.

A: Punto representativo del sistema acero/hormigón sin cloruros (60AN0000;  $E_a = -215\text{mV}$ ).

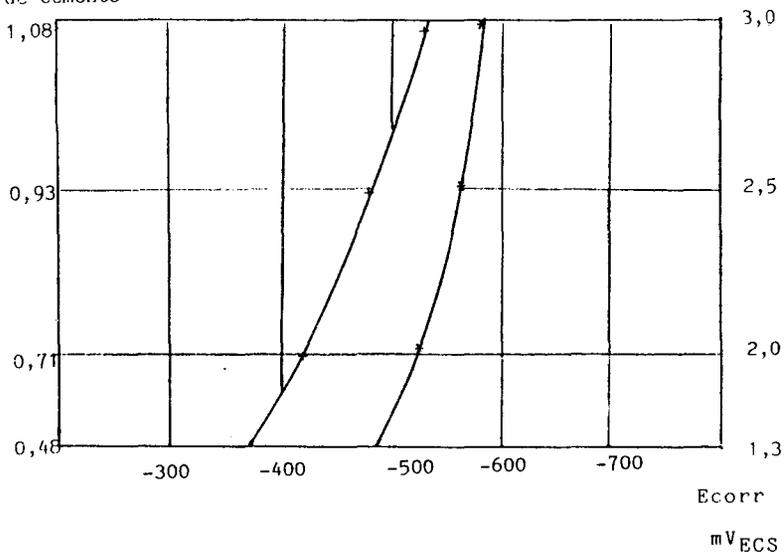
B: Punto representativo cuando hay cloruros y nitritos en el concreto (60AN3060;  $E_b = -330\text{mV}$ ).

C: Punto representativo cuando hay cloruros en el concreto (60AN3000;  $E_c = -580\text{mV}$ ).

$i_c > i_b > i_a$ : Velocidad de corrosión de C es mayor que la velocidad de corrosión de B que a su vez es mayor que la velocidad de corrosión de A.

% de cloruros  
solubles por  
peso de cemento

$\%CaCl_2 \cdot 2H_2O$



**FIGURA 2:**  $E_{corr}$  ( $mV_{ECS}$ ) vs  $\%CaCl_2 \cdot 2H_2O$ .  
Valores de potencial después de 24 hrs. de curado con respecto al electrodo de calomelano saturado (ECS).  
A mayor cantidad de cloruros, mayor será el potencial inicial. Los puntos situados en una misma línea horizontal son las lecturas del  $E_{corr}$  de una misma muestra, pero de distintas barras en donde:

- +: Representa el menor  $E_{corr}$  (en valor absoluto) obtenido en una de las dos barras de acero.
- \*: Representa el mayor  $E_{corr}$  (en valor absoluto) obtenido en la otra barra de acero.

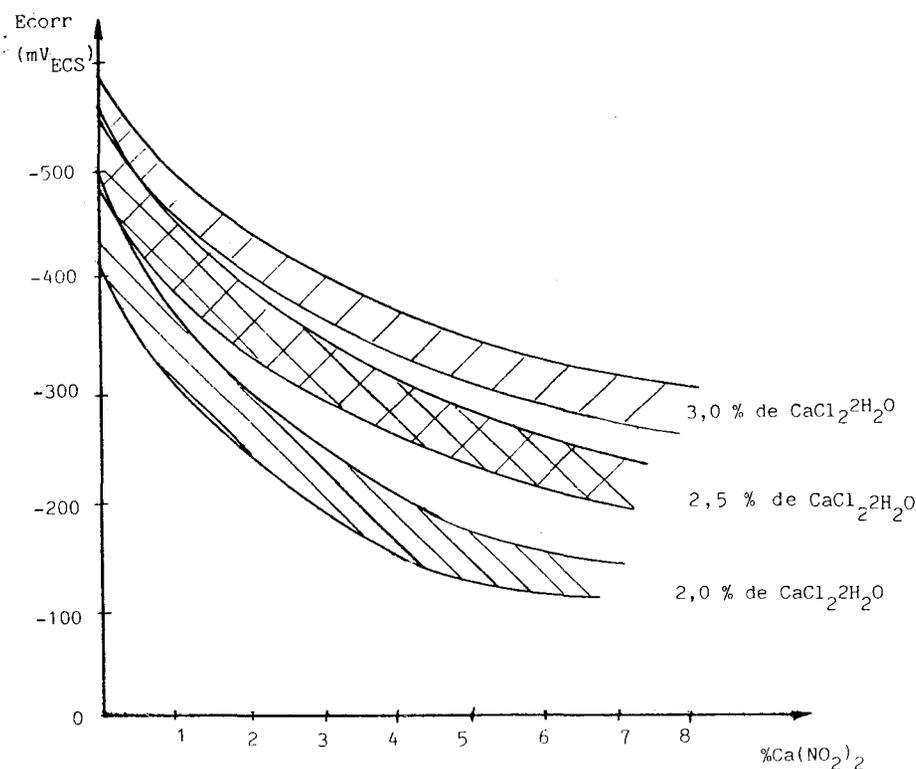


FIGURA 3: Curva de  $E_{corr}$  ( $mV_{ECS}$ ) vs  $\%Ca(NO_2)_2$  para porcentajes de cloruro de calcio diferentes (2,0% 2,5% 3,0%). Se muestran los rangos de variación de los potenciales iniciales para los diferentes porcentajes.

-  2,0% de cloruro de calcio.
-  2,5% de cloruro de calcio.
-  3,0% de cloruro de calcio.

Los potenciales iniciales fueron tomados 24 hrs. después de curado.

De acuerdo a los resultados obtenidos y teniendo en cuenta los rangos de variación para el potencial inicial se podría establecer la siguiente tabla de equivalencias.

Tabla de Equivalencias:

%CaCl <sub>2</sub>	%Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	%CaCl <sub>2</sub> *(equivalente)
2,0	0,0	2,0
2,0	1,0	1,3
2,0	2,0	0,5
2,0	4,0	0,3
2,5	0,0	2,5
2,5	1,0	2,0
2,5	2,5	1,5
2,5	5,0	0,5
2,5	7,5	0,3
3,0	0,0	3,0
3,0	1,5	3,0
3,0	3,0	1,3
3,0	6,0	1,1
3,0	8,0	0,3

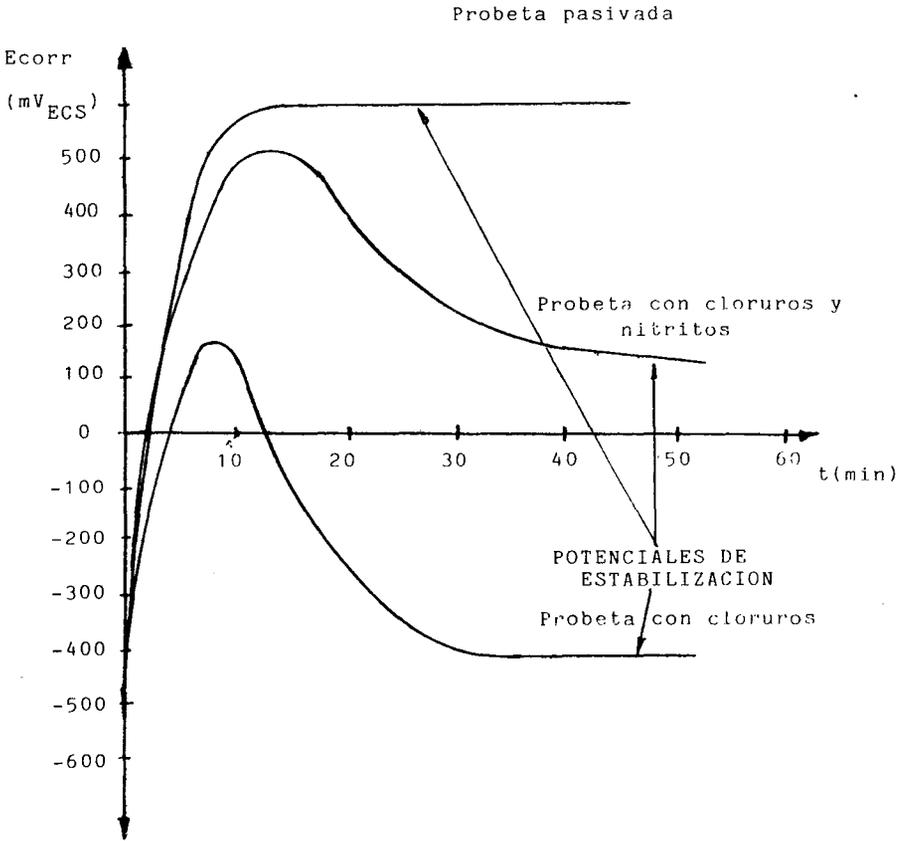
Con lo que se observa un efecto neto de la acción de los cloruros y nitritos como una cantidad equivalente de cloruros.

### Ensayo Galvanostático

Descripción de las curvas:

Las curvas obtenidas en los ensayos tuvieron formas distintas dependiendo de la respuesta del material a la corrosión.

Se puede apreciar en las curvas que a medida que la cantidad de nitritos aumenta (con un mismo % de cloruros), tanto los potenciales iniciales como los potenciales de estabilización van aumentando, es decir, la curva se desplaza hacia "arriba" (ver figura 4).



**FIGURA 4:**  $E(mVECS)$  vs  $t(\text{min})$ .  
Comportamiento de las probetas en el ensayo galvanostático dependiendo de la cantidad de cloruros y nitritos que se le agreguen (probetas con cloruros, con cloruros y nitritos y probetas pasivadas sin agregados).

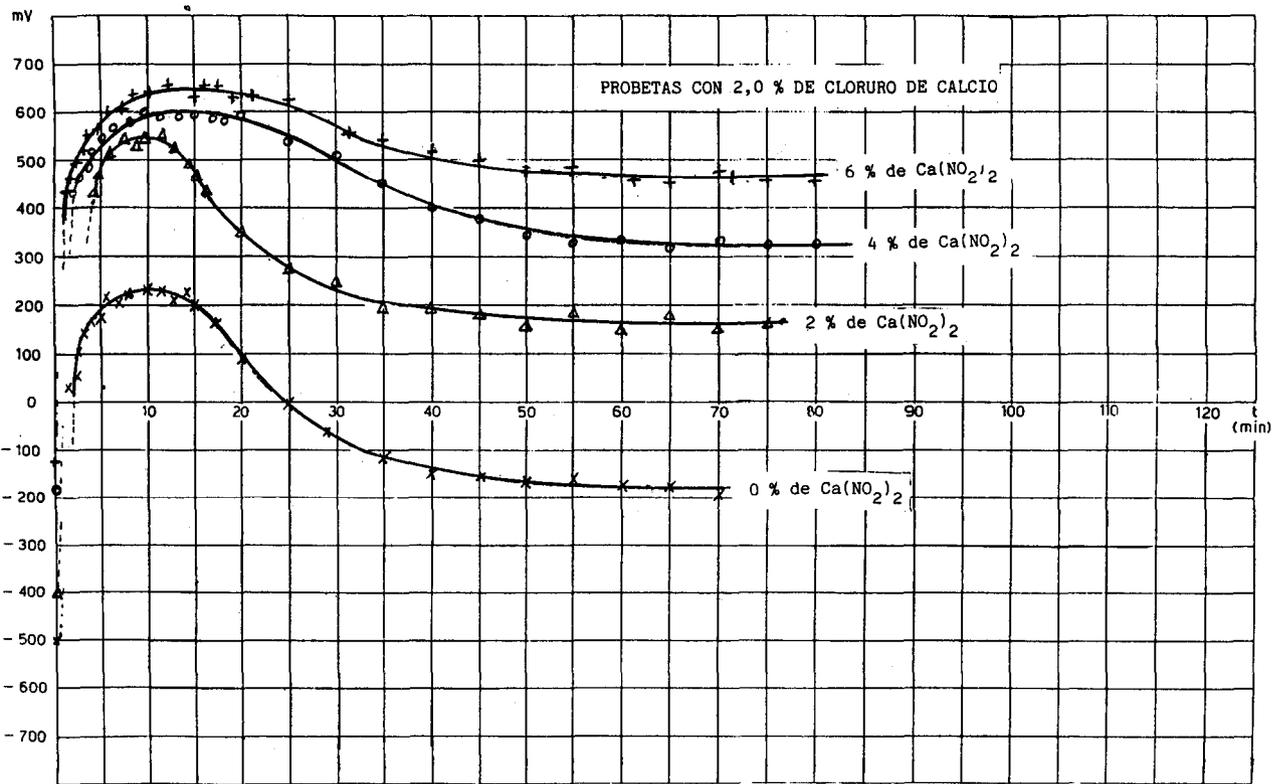


FIGURA 5

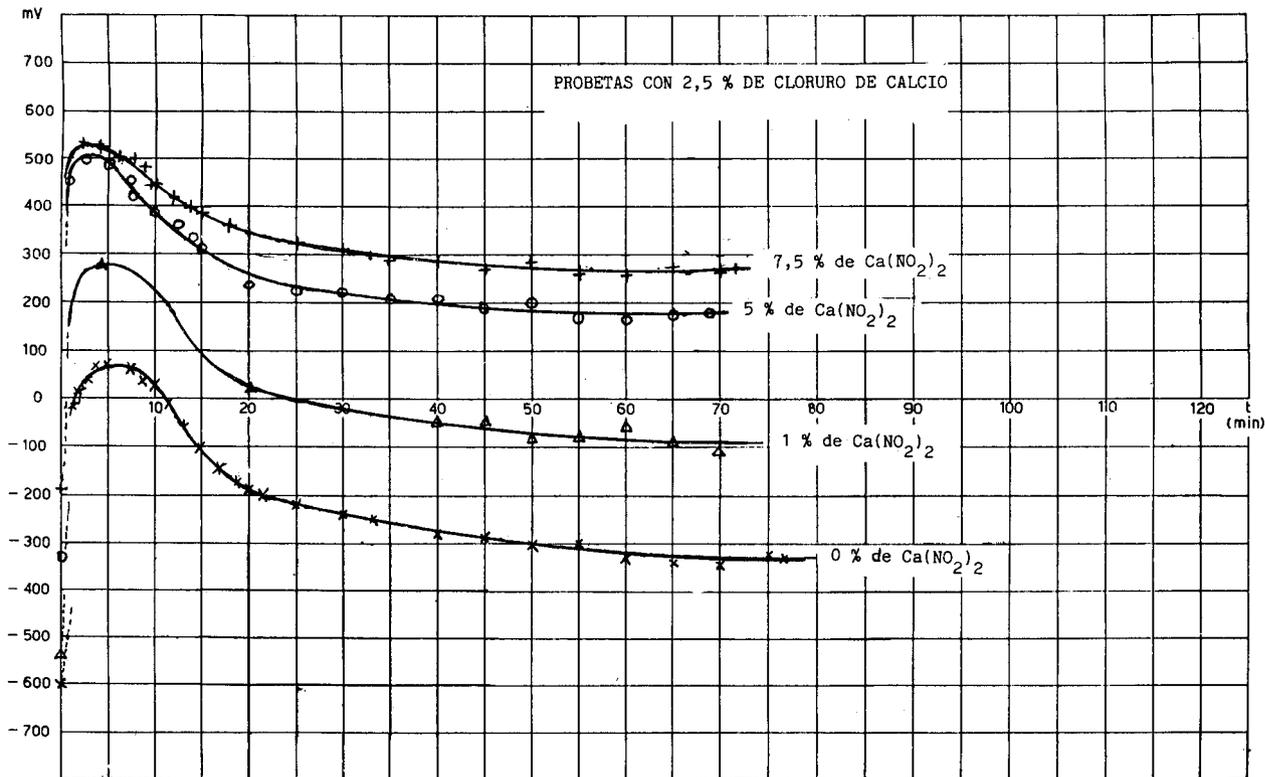


FIGURA 6

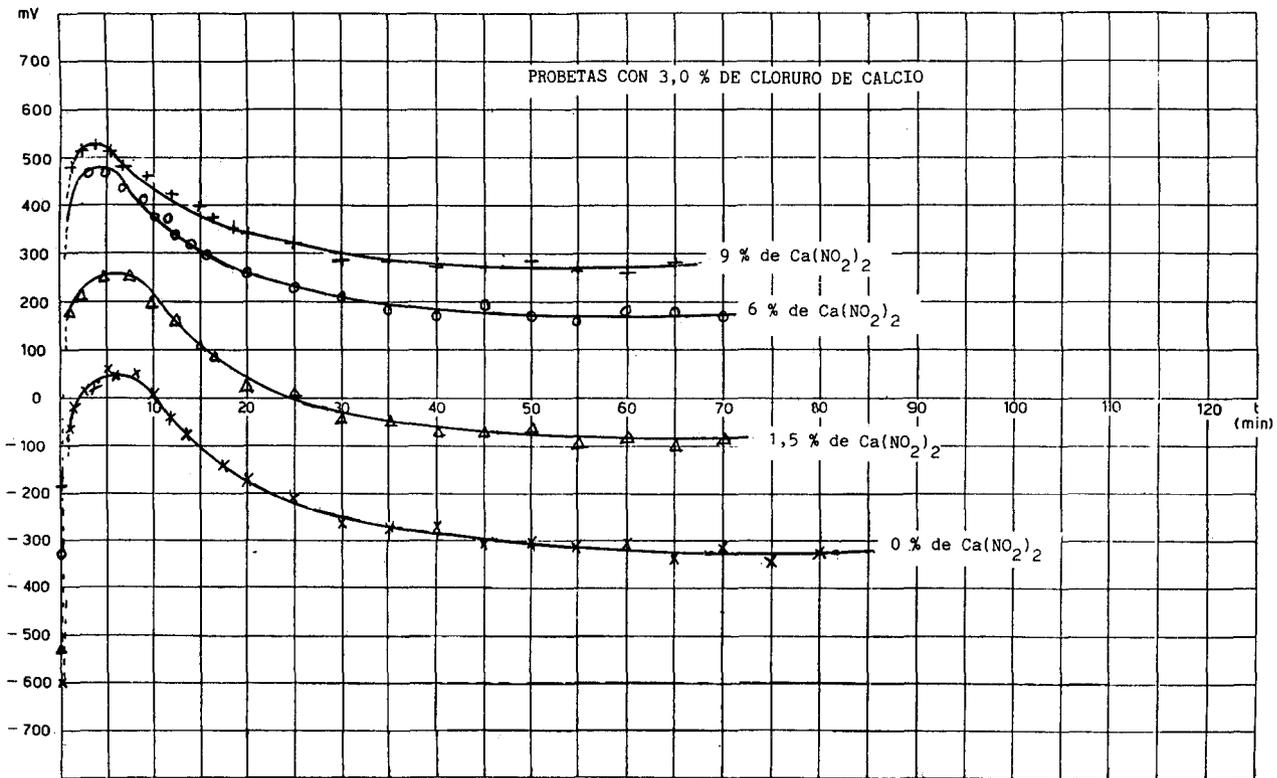


FIGURA 7

## Análisis del ensayo galvanostático:

A medida que va aumentando la cantidad de nitrato de calcio agregada a las mezclas, tanto el potencial inicial como el potencial de estabilización van aumentando. Este aumento es de manera progresiva como lo muestran las figuras 5, 6 y 7 (para 2,0%, 2,5% y 3,0% de cloruro de calcio en peso de cemento).

Vale mencionar que a medida que aumentamos la cantidad de nitrato de calcio que se le agrega a las mezclas, el aumento de los potenciales de estabilización es cada vez menor (no es lo mismo agregar 1,0% de nitrato de calcio a una probeta con 2,0% de cloruro de calcio que aumentar 1,0% de nitrato de calcio a una probeta con 2,0% de cloruro de calcio y 5% de nitrato de calcio). Las variaciones de potencial son cada vez menor conforme la probeta se va saturando de nitratos.

Se establece una relación entre la cantidad de cloruro de calcio y la cantidad de nitrato de calcio a agregar de manera que se tenga una baja probabilidad de corrosión. Esto es posible a través de una comparación directa de los rangos de potencial que presentan las probetas con cloruros y nitratos con las probetas que sólo contienen cloruros. Para una determinada cantidad de cloruro de calcio es recomendable agregar al menos el doble de nitrato de calcio para tener rangos de potencial por debajo del valor límite (1,1% de cloruro de calcio y los rangos de potencial que esta probeta presenta).

## CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que el nitrato de calcio es un agente inhibidor de la corrosión ya que tanto el potencial inicial o  $E_{corr}$ , como el potencial de estabilización (ensayo galvanostático) de las barras de acero van disminuyendo en valor absoluto, lo cual implica que la velocidad de corrosión del sistema acero/hormigón se está reduciendo.
2. Se ha comprobado que la cantidad de nitrato de calcio a añadir a las muestras para obtener rangos de potencial por debajo de los límites de la corrosión debe ser por lo menos el doble de la cantidad de cloruros que presenta dicha mezcla.

## BIBLIOGRAFIA

1. Berke, Neal S., Pfeifer, Donald W. y Well, Thomas G., "Protection Against Chloride-Induced Corrosion", *Concrete International*, vol. 10, N 12, Diciembre de 1988.
2. Do Lago Helene, Paulo Roberto, "Corrosión de las armaduras en el hormigón armado", *Cemento Hormigón*, vol. 54, N591, Febrero 1983.
3. Feliu, S. y otros, *Manual de Inspección de Obras Dañadas por Corrosión de Armaduras*, Madrid, 1989.
4. Gaides, James M. y Rosemberg, Arnold M., "The Inhibition of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete by Calcium Nitrite", *ASTM, Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 9, N 1, Enero 1987.
5. Gallegos, Héctor y Quezada de Eguiluz, Gaby, "Corrosión: El caso de una obra urbana", *Ciclos de Conferencias Relativas a Trabajos presentados al VI Congreso Nacional de Ingeniería Civil*, Cajamarca, 1986.
6. Gonzáles Fernadez, J.A., *Control de la Corrosión Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, Madrid, Grafipren S.A., 1989.
7. Gonzáles, J.A. y Andrade, C., "Problemas de Corrosión en la Industria de la Construcción. Corrosión de armaduras de hormigón", *Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección*, vol. XVIII, N 2-6, Madrid, Marzo-Diciembre 1987.
8. Hope, Brien y Poland, John S., "Determining the Chloride Content of Fresh Concrete", *Concrete International*, vol. 9 N 8, Agosto 1987.
9. Lozen, Kenneth M., "Detecting Invisibles Corrosion in Concrete", *Concrete Construction*, vol 33, N 8, Agosto 1988.
10. Marks, L., *Manual del Ingeniero Mecánico*, vol 1, México 1986.
11. Reading, Thomas J., "Chloride Content Limits Recommended by ACI Commitee 201", *Concrete Construction*, vol 27, N 10, Octubre 1982.

12. Roskopf, Philip A. y Virnelson, R. Craig, "Laboratory Test for corrosion of Steel in Concrete", Laboratory Corrosion Test and Standards, ASTM STP 866, Philadelphia, 1983.
13. Smith, A.C., "Corrosion of Steel by Concrete", Civil Engineering, Enero 1982.
14. Walitt, Arthur L., "Calcium Nitrite Offers Long-Term-Corrosion Prevention", Concrete Construction, vol 30, N 4, Abril 1985.
15. "Corrosion-do Chloride accelerators Promote it?", Concrete Construction, vol 27, N 10, Octubre 1982.
16. "How do you Prevent Corrosion?", Concrete Construction, vol 33, N 2, Febrero 1988.
17. "Playing the Percentages with Calcium Chloride", Concrete Construction, vol 27, N 10, Octubre 1982.
18. ASTM C 876-80, "Half Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete, Test for", Annual book of ASTM standards, Part 14, Philadelphia 1980.
19. ASTM D 1411-69, "Water-Soluble Chlorides Present as Admixes in Graded Aggregate Road Mixes, Tests for", Annual book of ASTM Standards, Part 14 6 19, Philadelphia 1980.
20. "Corrosion of Metals in Concrete - ACI 222R-85, ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Detroit 1988.