

Determinación de la Velocidad de Corrosión en
Armaduras Mediante Técnicas Cuantitativas
de Análisis Electroquímico

Máster en Edificación ~ Tesis Final de Máster

Tutores: Juan Soto Camino - Jose Manuel Gandía Romero

Alumno: Pablo Monzón Bello



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
INGENIERÍA DE
EDIFICACIÓN



ÍNDICE

1. Introducción y justificación.
2. El hormigón armado.
 - 2.1 Antecedentes.
 - 2.2 Componentes y estructura.
 - 2.3 Durabilidad.
 - 2.4 Repercusión económica de la corrosión.
3. Corrosión de armaduras en el hormigón.
 - 3.1 Definición de procesos.
 - 3.2 Aspectos termodinámicos y cinéticos de la corrosión electroquímica.
 - 3.3 Condicionantes.
 - 3.4 Indicaciones de la EHE sobre la protección contra la corrosión.
 - 3.5 Factores acelerantes y retardadores de la corrosión.
 - 3.6 Efectos sobre el hormigón armado.
 - 3.7 Métodos para inhibir la corrosión.
4. Técnicas electroquímicas para determinación de la velocidad de corrosión.
 - 4.1 Generalidades.
 - 4.2 Técnicas cuantitativas.
5. Fase experimental.
 - 5.1 Materiales y técnicas empleadas.
 - 5.2 Resultados de ensayos en electrodos.
 - 5.3 Resultados de ensayos en probetas.
6. Conclusiones.
7. Líneas futuras de trabajo.
8. Bibliografía.



1. Objetivo.

La realización del presente proyecto queda englobada dentro del plan de estudios para la obtención del título de Máster en Edificación impartido en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación.

Los objetivos perseguidos son los siguiente:

- Utilizar técnicas cuantitativas para la determinación de velocidades de corrosión de probetas de acero en disolución.
- Caracterizar los procesos electroquímicos que se producen.
- Estudiar los resultados obtenidos determinando la idoneidad de las técnicas.
- Proponer líneas futuras de trabajo y posibles mejoras.

La consecución de los mismos ha permitido la estimación de la cinética de los procesos de corrosión en hormigón armado utilizando técnicas electroquímicas cuantitativas: **Espectroscopía de Impedancia** y **Voltametría Cíclica**.

Inicialmente, se analizará el estado del arte de las dos técnicas, comprobándose su utilidad para la determinación de velocidades de corrosión. Posteriormente, en la fase experimental, comprobaremos los resultados de la utilización de las dos técnicas por separado, y la aplicación de ambas técnicas en un mismo plan de ensayos.

A continuación se estudiará el uso de las dos técnicas por separado para la caracterización de los proceso de corrosión en electrodos de acero embebidos en disoluciones con inhibidores.

Posteriormente, se aplicarán las dos técnicas conjuntamente para la determinación de las velocidades de corrosión en armaduras de acero embebidas en probetas de mortero, con el fin de caracterizar los procesos de corrosión mediante ensayos no destructivos.

Se establece el presente proyecto como punto de partida para el aprendizaje del trabajo de laboratorio y la introducción en la actividad investigadora, con vistas en el desarrollo de un futuro trabajo dedicado completamente a la investigación.



2. El hormigón armado.

2.1 Antecedentes.

La palabra hormigón tiene su origen en la época romana. Plinio habla en aquel periodo de los “paries formaceus” de los que deriva la palabra “hormazo” que significa molde, horma o forma.

En 1852, la Real Academia Española de la Lengua incorpora la palabra hormigón, definiéndolo como “mezcla compuesta de piedras menudas, cal y betún, la cual es tan fuerte y sólida que dura siglos, y tan firme como la piedra”. (1)

La historia del hormigón constituye un capítulo fundamental de la historia de la construcción, cuando el hombre optó por levantar edificaciones utilizando materiales arcillosos o pétreos, surgiendo la necesidad de obtener pastas o morteros que permitieran unir dichos mampuestos para poder conformar estructuras estables.

Inicialmente se emplearon pastas elaboradas con arcilla, yeso o cal, pero se deterioraban rápidamente ante las inclemencias atmosféricas.

Hace 5.000 años, en el norte de Chile, se construían las primeras obras de piedra unidas por un conglomerante hidráulico procedente de la calcinación de algas.

Se idearon diversas soluciones, mezclando agua con rocas y minerales triturados, para conseguir pastas que no se degradasen fácilmente.

En el Antiguo Egipto se utilizaron diversas pastas obtenidas con mezclas de yesos y calizas disueltas en agua, para poder unir sólidamente los sillares de piedra. Aún perduran entre los bloques calizos del revestimiento de la Gran Pirámide de Guiza.

En la Antigua Grecia, hacia el año 500 a. C., se mezclaban compuestos de caliza calcinada con agua y arena, añadiendo piedras trituradas, tejas rotas o ladrillos, dando origen al primer hormigón de la historia, usando tobas volcánicas extraídas de la isla de Santorini. En Troya y Micenas, se emplearon piedras unidas por arcilla para construir muros. (1)

No sería hasta el año 100 a.c. cuando se comenzó a elaborar el hormigón con una técnica más definida, para la construcción de bóvedas.

Cuando los romanos llegaron a España y norte de África observaron que en estas zonas se acostumbraba a construir los muros por medio de una armadura de madera, apisonando piedras y arcilla dentro de unos cajones. Dichos elementos, una vez retirados los recipientes, quedaban compactos.

También se encontraron casas de gran altura, construidas con una gran solidez a causa de la compacidad conseguida. (2)

Los antiguos romanos emplearon tierras o cenizas volcánicas, conocidas también como puzolana, que contienen sílice y alúmina, que al combinarse químicamente con la cal daban como resultado el denominado cemento puzolánico (obtenido en Pozzuoli, cerca del Vesubio). Añadiendo en su masa jarras cerámicas o materiales de baja densidad (piedra pómez) obtuvieron el primer hormigón aligerado. Con este material se construyeron desde tuberías a instalaciones portuarias, cuyos restos aún perduran. Destacan construcciones como los diversos arcos del Coliseo romano, los nervios de la bóveda de la Basílica de Majencio, con luces de más de 25 metros, las bóvedas de las Termas de Caracalla, y la cúpula del Panteón de Agripa, de 43 metros de diámetro, la de mayor luz durante siglos. (3)

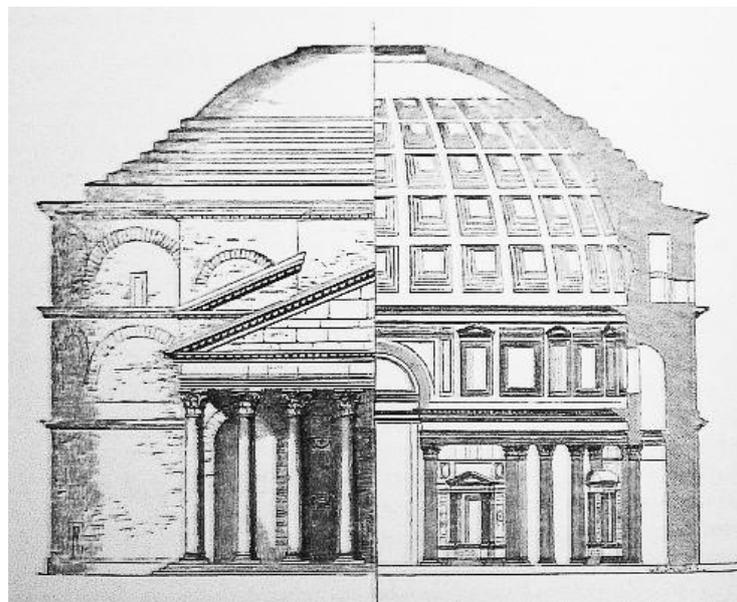


Foto nº 1- Panteón de Agripa. Fuente: *"A History of Architecture in All Countries"*. James Ferguson, Ed. R. Phené Spiers, F.S.A.. London, 1893. Vol. I, p. 320.

Tras la caída del Imperio romano el hormigón fue poco utilizado, no encontrándose muestras de su uso en grandes obras hasta el siglo XIII, cuando se vuelve a utilizar en los cimientos de la Catedral de Salisbury o en la Torre de Londres. Durante el renacimiento su empleo fue escaso y muy poco significativo.

En el siglo XVIII se reaviva el afán por la investigación. John Smeaton, un ingeniero de Leeds que fue comisionado para construir por tercera vez un faro en el acantilado de Edystone en la costa Cornwall, emplea piedras unidas con un mortero de cal calcinada para conformar una construcción monolítica que soportara la constante acción de las olas y los húmedos vientos. Llevó a cabo la selección de materiales entre los cuales figuraban cales procedentes de Alberthaw y de la localidad de Portland. Smeaton atribuyó la capacidad hidráulica a la reacción de la arcilla con la cal hidráulica obtenida por calcinación. Este descubrimiento es la base del conocimiento moderno sobre los morteros hidráulicos. (3)

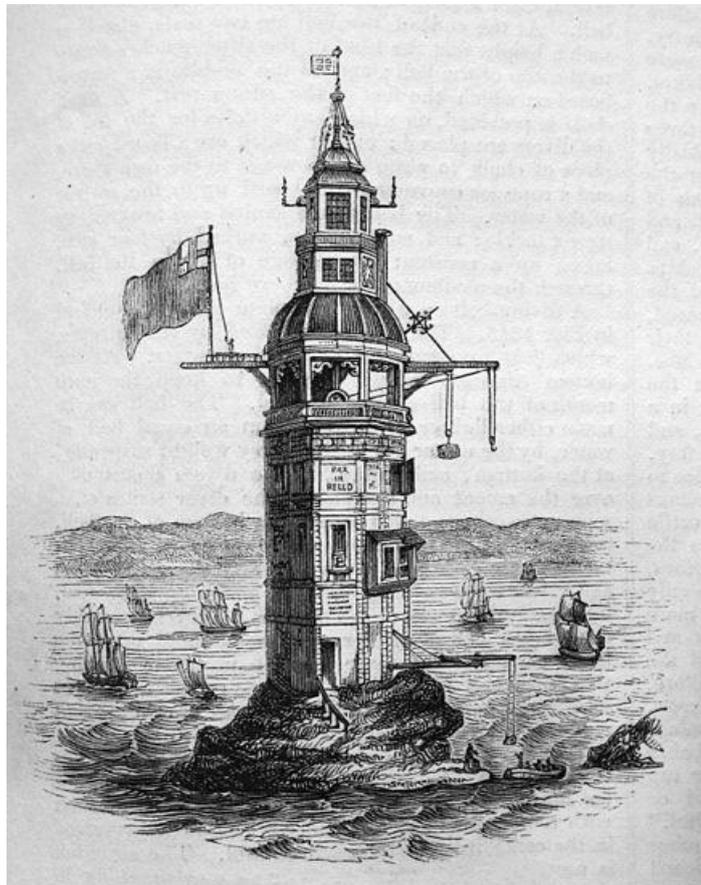


Foto nº 2 – Faro de Edystone original. Fuente: "The Pictorial Gallery of Arts". London



Joseph Aspdin y James Parker patentaron en 1824 el cemento Portland, obtenido de la caliza arcillosa y el carbón calcinados a alta temperatura. Isaac Johnson obtiene en 1845 el prototipo del cemento moderno elaborado de una mezcla de caliza y arcilla calcinada a alta temperatura, hasta la formación del clinker. El proceso de industrialización y la introducción de hornos rotatorios propiciaron su uso para gran variedad de aplicaciones hacia finales del siglo XIX.

La invención del hormigón armado se suele atribuir al constructor William Wilkinson, quien solicitó en 1854 la patente de un sistema que incluía armaduras de hierro.

En el año 1855, Joseph-Louis Lambot publicó el libro «Les bétons agglomérés appliqués á l'art de construire» (Aplicaciones del hormigón al arte de la construcción), donde patentó su sistema de construcción, expuesto en la exposición mundial en París en el año 1854, que consistía en una lancha de remos fabricada de hormigón armado con alambres. (4)

François Coignet en 1861 ideó la aplicación en estructuras como techos, paredes, bóvedas y tubos. A su vez el francés Joseph Monier patentó varios métodos en la década de 1860.

Muchas de estas patentes fueron obtenidas por G. A. Wayss en 1866 de las empresas Freytag und Heidschuch y Martenstein, fundando una empresa de hormigón armado, donde se realizaban pruebas para ver el comportamiento resistente del hormigón. Asistió el arquitecto prusiano Matthias Koenen a estas pruebas, efectuando cálculos que fueron publicados en un folleto llamado «El sistema Monier, armazones de hierro cubiertos en cemento».

En norteamérica se comenzó a utilizar en 1875, aunque fue en 1890 cuando su empleo adquiere un gran impulso. (1)

Bauschinger y Bach comprobaron las propiedades del elemento frente al fuego y su resistencia logrando ocasionar un gran auge, por la seguridad del producto en Alemania. Fue François Hennebique quien ideó un sistema convincente de hormigón armado, patentado en 1892, que utilizó en la construcción de una fábrica de hilados en Tourcoing (Lille), en 1895. (4)

En España, el hormigón armado se introduce en Cataluña de la mano del ingeniero Francesc Maciá con la patente del francés Joseph Monier. La expansión de la nueva técnica se producirá por el empuje comercial de François Hennebique por medio de su concesionario en San Sebastián, Miguel Salaverría, y del ingeniero José Eugenio Ribera, entonces destinado en Asturias, que en 1898 construirá los forjados de la cárcel de Oviedo, el tablero del puente de Ciaño y el depósito de aguas de Llanes. (5)

El primer edificio de entidad construido con hormigón armado es la fábrica de harinas La Ceres en Bilbao, de 1899-1900, y el primer puente importante, con arcos de 35 metros de luz, el levantado sobre el Nervión-Ibaizabal en La Peña, para el paso del tranvía de Arratia entre Bilbao y Arrigorriaga. (6)

En 1910 se introduce la enseñanza del hormigón armado en la Escuela de Ingenieros de Caminos de Madrid.

Hennebique difunde por todo el mundo la técnica del hormigón armado, con lo que este sistema alcanza una etapa de gran esplendor. Fue el primero en patentar un sistema para unir monólicamente losas, vigas y columnas. (1)



Foto nº 3 – Fábrica de harinas “Ceres”. Fuente: Artículo “La Ceres” Una fábrica del novecientos en el casco urbano bilbaíno”. Autor: Martínez Matía, A. Revista Ondare, vol. 23, año 2004, pág. 341.



Durante algunos años, el hormigón armado no tenía ninguna norma ni reglamentación en ninguno de los países donde se utilizaba. A principios del siglo XX se fueron redactando las primeras normativas (Suiza 1903, Prusia 1904, Francia 1906, Reino Unido 1907 y USA 1910). España no tuvo su primera norma de hormigón armado hasta el año 1939. (5)

En 1913 se suministró por primera vez hormigón preparado en central a una obra de Baltimore (USA).

Le Corbusier construye, en 1914, la primera casa prefabricada en hormigón armado. Wright construye el primer rascacielos con hormigón armado en 1929.

2.2 Componentes y estructura.

El hormigón, según establece la EHE-08 en su artículo 31, “es la mezcla de cemento, agua, áridos, aditivos y adiciones. La composición elegida de las mezclas destinadas a la construcción de estructuras o elementos estructurales deberá estudiarse previamente, con el fin de asegurarse de que es capaz de proporcionar hormigones cuyas características mecánicas, reológicas y de durabilidad satisfagan las exigencias del Proyecto. Estos estudios se realizarán teniendo en cuenta las condiciones de la obra real (distribución de armaduras, modo de compactación, dimensiones de piezas, etc...)”. (7)

Los componentes más importantes del hormigón armado son:

- **Cemento:**

Vitrubio indicaba, en el siglo I, que existía *“una clase de polvo que por su propia naturaleza produce efectos maravillosos... Este polvo mezclado con cal y piedra machacada incluso consolida las obras que se hacen bajo el mar... Cuando estas tres cosas producidas por la violencia del fuego llegan a mezclarse, al recibir el agua, se consolidan tan intensamente, que no basta para separarlas o disolverlas ni las olas ni la fuerza del agua.”* (14)

Vitrubio nos hablaba de los conglomerantes hidráulicos. Estos materiales son aquellos productos que, amasados con agua, fraguan y endurecen tanto

expuestos al aire como sumergidos en agua, por ser estables en tales condiciones los compuestos resultantes de su hidratación. (8)

Los conglomerantes más utilizados en España son los cementos, y entre ellos sobresale el cemento Portland. Este se fabrica con la molienda del producto resultante de la cocción en hornos rotatorios a 1.450°C de una mezcla de caliza, arcilla, sílice y óxidos de hierro, que recibe el nombre de clínker. Al clínker enfriado y molido se le añade $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, resultando el producto comercial denominado cemento Portland. Se emplea esta denominación para los cementos que tienen una proporción de clínker superior al 95%. (3-9)

Cuando el cemento contiene adiciones y su contenido de clínker es superior al 65%, reciben el nombre de cementos portland con adiciones.

Existen otros tipos de cemento menos utilizados, pero que forman la familia de los cementos de utilización más común: (2)

- Cementos de alto horno: También conocidos como siderúrgicos, obtenidos mediante la molienda homogénea de escorias básicas granuladas de alto horno y sulfato de calcio en forma de anhidrita, pudiendo llevar además cal, clínker o cemento portland.
 - Cementos puzolánicos: Son los cementos resultantes de moler conjuntamente clínker portland, puzolana en proporción no mayor del 55% y yeso dihidratado o anhidrita.
 - Cementos blancos: Difiere del portland clásico sólo en las materias primas que emplea y en los cuidados en su fabricación. Deben poseer un contenido muy bajo en óxidos de hierro y manganeso, especialmente el primero, por su poder de coloración.
- Agua:
Se añade a la mezcla teniendo una triple función:
 - Hidratar los componentes activos del cemento.
 - Actuar como lubricante posibilitando que la masa sea trabajable.
 - Crear espacio en la pasta para los productos resultantes de la hidratación del cemento. (8)



Podemos diferenciar entre:

- Agua de amasado: Es la que participa en las reacciones de hidratación del cemento y además confiere al hormigón la trabajabilidad necesaria para su correcta puesta en obra. La cantidad debe limitarse a la estrictamente necesaria, ya que el agua en exceso se evapora creando huecos en el hormigón que disminuyen su resistencia. (7)

La cantidad de agua es superior a la teóricamente necesaria para hidratar todo el cemento desde un punto de vista estrictamente químico, ya que una parte se consume en mojar los áridos y otra parte es necesaria por razones de trabajabilidad. (8)

Si se supera el mínimo real necesario, el agua de exceso se evapora y crea huecos en el hormigón (capilares) que disminuye su resistencia y su durabilidad.

- Agua de curado: Se añade para compensar las pérdidas por evaporación y permite que se desarrollen nuevos productos de hidratación.

No debe contener ningún componente perjudicial en cantidades tales que afecten a las propiedades del hormigón o a la protección de las armaduras frente a la corrosión. Los diferentes estados en las que puede estar presente el agua en el hormigón son: agua capilar, agua adsorbida, agua entrecapas y agua combinada químicamente. (7)

- **Áridos:**

Son materiales granulares inertes, de tamaño comprendido entre 0 y 100 mm., de naturaleza inorgánica y de procedencia natural o artificial que contribuye a la estabilidad de volumen, aportan resistencias y durabilidad al hormigón. También desempeñan un papel económico y técnico muy importante, ya que constituyen aproximadamente el 80% del volumen del hormigón, por lo que al ser más barato que el cemento, contribuye a la disminución de costes. Son definidos como un material inerte, pero contribuyen notablemente en las propiedades físicas, térmicas y químicas del hormigón. (2)

Deben permitir alcanzar la adecuada resistencia y durabilidad del hormigón que con ellos se fabrica, así como cualquier otra exigencia requerida al elemento (resistencia al fuego, erosión, agentes químicos, etc...). Confieren estabilidad dimensional reduciendo la retracción del cemento en el proceso de hidratación.

Pueden ser de dos tipos (7):

- Naturales: Proceden de fuentes naturales, sin más transformación que las mecánicas de cribado, lavado, etc... A su vez, se pueden clasificar en rodados o machacados.
- Artificiales: Fabricados con materias primas que sufren una transformación mecánica, térmica o química (arcillas expandidas, escorias siderúrgicas, etc...).

Según establece la EHE-08, para la fabricación de hormigón se pueden utilizar:

- Áridos gruesos (gravas) y finos (arenas), según lo establecido en la norma UNE-EN 12620, rodados o procedentes de rocas machacadas. El árido fino está compuesto de partículas hasta 4 mm. mientras que el árido grueso por partículas entre 4 y 50 mm.
- Escorias siderúrgicas enfriadas por aire según lo establecido en la norma UNE-EN 12620. Se comprobarán previamente si son estables.
- En general, cualquier tipo de árido cuya evidencia de buen comportamiento haya sido sancionado por la práctica.
- Áridos reciclados, cumpliendo lo establecido en el Anejo nº 15.
- Áridos ligeros, cumpliendo lo establecido en el Anejo nº 16 y la norma UNE-EN 13055-1.

▪ **Adiciones:**

Son materiales inorgánicos, puzolánicos o con hidraulicidad latente que, finamente divididos, pueden ser añadidos al hormigón con el fin de mejorar alguna de sus propiedades o conferirle características especiales. (8)

Las más utilizadas son:



- Cenizas volantes: Son los residuos sólidos que se recogen por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados.
- Humo de sílice: Es un subproducto que se origina en la reducción del cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos eléctricos de arco, proceso éste utilizado en la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicio. Su empleo es casi obligado cuando se quieren obtener hormigones de altas resistencias y es muy utilizado en hormigones pretensados.

▪ **Aditivos:**

Son aquellas sustancias o productos que se incorporan al hormigón antes del amasado, en una proporción no superior al 5% del peso del cemento. La finalidad es la modificación de alguna de las características del hormigón, en estado fresco o endurecido. Tienen que modificar el hormigón en un sentido positivo y la mejora debe ser permanente. Su acción debe ser estable a lo largo del tiempo. (7)

En los hormigones armados o pretensados no podrán utilizarse como aditivos el cloruro cálcico, ni en general, productos en cuya composición intervengan cloruros, sulfatos, sulfitos u otros componentes químicos que puedan ocasionar o favorecer la corrosión de armaduras. La acción de los aditivos es de naturaleza físico-química, y por lo tanto, producen alteraciones de las características físicas, químicas y mecánicas de la mezcla.

Los principales aditivos utilizados tienen funciones de plastificantes, fluidificantes, acelerantes o retardadores de fraguado, acelerantes de endurecimiento, inclusores de aire, anticongelantes, hidrofugantes, inhibidores de corrosión, etc... Los superfluidificantes permiten reducciones de agua de hasta el 30%, sin variar la docilidad de la masa, llegándose a relaciones A/C muy bajas con asientos en cono de Abrams de más de 10 cm. y muy altas resistencias. (8)

▪ **Acero:**

Es la denominación que comúnmente se le da en ingeniería metalúrgica a una aleación de hierro con una cantidad de carbono variable entre el 0,1 y el 2,0% en peso de su composición. Si la aleación posee una concentración de carbono mayor al 2,0% se producen fundiciones que, en oposición al acero, son quebradizas y no es posible forjarlas sino que deben ser moldeadas. El acero conserva las características metálicas del hierro en estado puro, pero la adición de carbono y de otros elementos tanto metálicos como no metálicos mejora sus propiedades físico-químicas. (7)

Según la EHE-08, los productos de acero que pueden emplearse para la elaboración de armaduras son los siguientes:

- Barras rectas o rollos de acero corrugado soldable.
- Alambres de acero corrugado o grafilado soldable.
- Alambres lisos de acero soldable.

Según la forma de trabajo de estas armaduras, las podemos clasificar en (2):

- Armaduras pasivas: Son el resultado de montar, en el correspondiente molde o encofrado, el conjunto de armaduras normalizadas, armaduras elaboradas o ferrallas armadas que, convenientemente solapadas y con los recubrimientos adecuados, tienen una función estructural. Las más utilizadas son la ferralla armada, mallas electrosoldadas y las armaduras básicas electrosoldadas en celosía.
- Armaduras activas: Son las disposiciones de elementos de acero de alta resistencia mediante las cuales se introduce la fuerza del pretensado en la estructura. Pueden ser constituidos por alambres, barras o cordones.

Un factor muy importantes a tener en cuenta es la adherencia entre el hormigón y las armaduras. El funcionamiento del hormigón armado como material resistente radica en esta unión entre los dos elementos. Las disposiciones geométricas y la morfología superficial de los elementos de acero empleados deben propiciar y asegurar el trabajo conjunto de dos elementos completamente distintos. (8)



2.3 Durabilidad.

Según establece el artículo nº 37 de la EHE-08, *“la durabilidad de una estructura de hormigón es su capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural.”*

Una estructura durable debe conseguirse con una estrategia capaz de considerar todos los posibles factores de degradación y actuar consecuentemente sobre cada una de las fases de proyecto, ejecución, uso y mantenimiento de la estructura. En la fase de proyecto se deben tomar decisiones que, de ser omitidas o erróneas, conducirán a una obra no durable o encarecerá notablemente la ejecución mediante obras de reparación o sustitución que se realizarán a posteriori. Las decisiones vendrán a determinar, entre otros parámetros, el espesor de los recubrimientos, el valor de la anchura admisible de fisuras, especificación del tipo y clase de cemento dependiendo del ambiente en el que se ejecute la estructura, etc... (8)

La buena calidad de la ejecución de la obra y, especialmente, del proceso de curado, tiene una influencia decisiva para conseguir una estructura durable. Una estrategia enfocada a la durabilidad de una estructura debe conseguir una calidad adecuada del hormigón, en especial en las zonas más superficiales donde se pueden producir los procesos de deterioro. (7)

La selección de las materias primas y la dosificación del hormigón deberá hacerse siempre a la vista de las características particulares de la obra o parte de la misma de que se trate, así como de la naturaleza de las acciones o ataques que sean de prever en cada caso. Las consideraciones más importantes a tener en cuenta a la hora de establecer las características y puesta en obra de un elemento de hormigón armado son las siguientes: (7)

- **Recubrimientos:** Es la distancia entre la superficie exterior de la armadura y la superficie del hormigón más cercana. Un adecuado recubrimiento posibilita la protección de las armaduras contra los efectos de la corrosión. Es muy importante el uso de separadores para poder garantizar los recubrimientos mínimos.

- Porosidad: Es el contenido de huecos dentro del elemento de hormigón. Viene determinado por la dosificación del hormigón y por la puesta en obra. Una mayor porosidad convertirá al hormigón en un elemento más permeable al agua, más penetrable a los elementos peligrosos del ambiente y estará más afectado por las heladas.
- Resistencia frente al ataque de sulfatos, agua de mar o erosión. Se debe confeccionar un hormigón acorde con las circunstancias ambientales con las que va a convivir, prolongándose de esta forma la vida útil del elemento.
- Dosificación del hormigón: Es muy importante las relaciones agua/cemento, el contenido mínimo y tipo de cemento y el tipo de áridos utilizados en función del ambiente o terreno en el que se va a realizar el elemento. Todas estas consideraciones influirán en la trabajabilidad del hormigón en su puesta en obra y en una adecuada ocupación de los espacios existentes en el elemento a ejecutar, condicionando la compacidad del hormigón y el adecuado recubrimiento de las armaduras de acero.



Foto nº 4 – Ensayo de consistencia del hormigón mediante cono de Abrams. Fuente: propia.



- Resistencia frente a la reactividad álcali-árido: Estas reacciones se pueden producir cuando concurren simultáneamente la existencia de un ambiente húmedo, la presencia de un alto contenido de alcalinos en el hormigón y la utilización de áridos que contengan componentes reactivos. (7)

Los principales factores físico-químicos que limitan la durabilidad del hormigón son: (15)

- 1.- Ciclos de hielo-deshielo: Los continuos ciclos de dilatación y contracción del agua contenida en los poros y capilares del hormigón, producen tensión internas que acaban fisurando este elemento, debido a la escasa resistencia a fuerzas de tracción. La correcta utilización de aditivos inclusores de aire reduce la frecuencia y severidad de los daños producidos por este fenómeno.
- 2.- Ciclos térmicos y de humedad: Los cambios drásticos en temperatura y humedad producen variaciones de volumen que acaban por fisurar el hormigón.
- 3.- Iones sulfato: Los medios que contienen iones sulfatos, como el agua del mar, reaccionan químicamente con diversos componentes del hormigón, transformándose en etringita o sal de Canlot, lo que produce un aumento de volumen y la fractura interna del hormigón. La utilización de cemento Portland antisulfatos o la adición de yeso durante el fraguado minimizan los efectos negativos de los iones.
- 4.- Medios ácidos: Debido a la alcalinidad de los cementos, el hormigón reaccionan con la mayoría de los medios ácidos, minerales, etc... El CO_2 reacciona con facilidad para transformarse en CaCO_3 obturando los poros del hormigón. Esto resulta muy perjudicial para las armaduras ya que el frente carbonatado llega hasta ellas, produciendo la despasivación de éstas. La reducción de la penetrabilidad del hormigón con bajas relaciones A/C, la buena compactación, el correcto vibrado y la buena realización del curado, disminuyen la penetración de elementos dañinos en el hormigón.
- 5.- Reacciones expansivas: Una proporción elevada de MgO inicial, a causa de su hidratación lenta y expansiva, van deteriorando el hormigón. Una vez endurecido, la presencia de MgO puede causar problemas al reaccionar con la disolución de

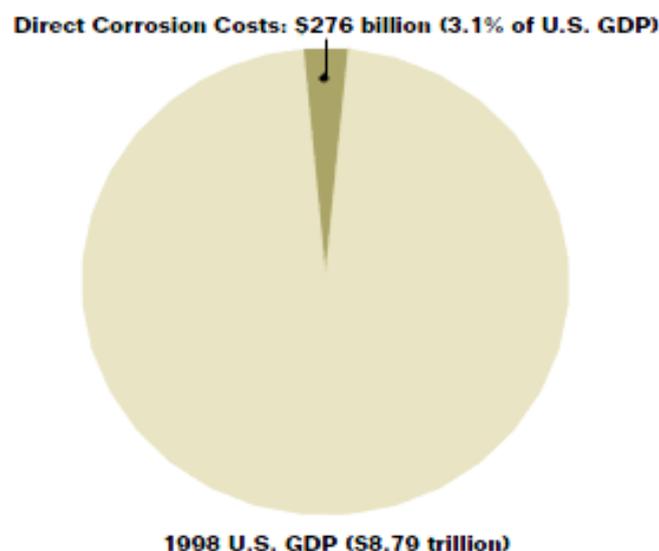
poro del hormigón. Se deberá controlar el contenido de MgO en las materias primas.

6.- Corrosión de armaduras: Las armaduras deberán permanecer exentas de corrosión durante todo el período de vida útil de la estructura. Como veremos en este trabajo, existen diversos factores que pueden propiciar y acelerar la corrosión de los elementos de acero embebidos en el hormigón (carbonatación, humedad, agentes atmosféricos, iones agresivos, etc...) y otros factores que pueden detener o minimizar las reacciones de oxidación (inhibidores, armaduras especiales, protecciones catódicas o anódicas, etc...).

2.4 Repercusión económica de la corrosión.

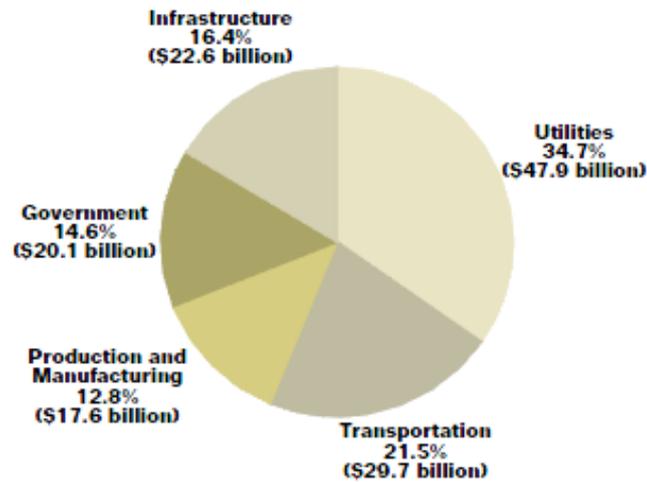
El coste de la corrosión de los metales se estima en torno al 6% del PIB mundial (un 3% de coste directo y otro 3% de coste indirecto). (12)

En los siguientes gráficos podemos ver los costes totales producidos en Estados Unidos en el año 1998



Gráfica nº 1 – Coste total por corrosión en USA 1998. Fuente: artículo “Corrosion cost and preventive strategies in the United States”. Año 2002.

COST OF CORROSION IN INDUSTRY CATEGORIES (\$137.9 BILLION)



Gráfica nº 2 – Coste por sectores industriales por corrosión en USA 1988. Fuente: artículo “Corrosion cost and preventive strategies in the United States”. Año 2002.

En el caso de España, según datos del año 2007, el coste directo supera los 48.000 millones de euros. Centrándonos sólo en el acero, los costes suponen en España el 2,2% del PIB, lo que supone más de 25.000 millones de euros, según los datos de la Asociación Técnica Española de Galvanización. En los países de nuestro entorno, esta cifra desciende al 0,8 por ciento del PIB. (10)

Centrándonos en la corrosión de estructuras mixtas hormigón-acero, la corrosión supone un elevado coste económico. En un estudio realizado sobre los daños ocasionados por la corrosión de armaduras en puentes de autopista de Estados Unidos en 1998, más del 40% de los éstos eran deficientes estructuralmente u obsoletos funcionalmente. El coste de las reparaciones y sustituciones se estimaba en 70.000 millones de dólares, siendo aproximadamente el 20% de los costes debidos a la corrosión de las armaduras, por el empleo de sales de deshielo. (17)

La distribución de costes directos por sectores y el ahorro potencial que se podría producir se indican en el gráfico nº 3:

INDUSTRIA O SECTOR	COSTES ESTIMADOS (%)	AHORRO POTENCIAL (%)
Construcción	18	20
Alimentación	3	10
Ingeniería en general	8	30
Administración	4	40
Marina	21	20
Afino de met y semi elaborados	2	13
Petroleo y productos químicos	13	8
Energía	4	25
Transporte	25	25
Agua	2	15
	Total 100%	Promedio 23 %

Gráfico nº 3 – Costes estimados por daños de corrosión. Fuente: “Corrosión y degradación de materiales” Editorial Síntesis, capítulo I, pág. 19.

A estos costes directos habría que añadir los costes indirectos que se producen por el deterioro de tuberías, barcos, máquinas, edificaciones, etc..., que producen fugas, pérdidas de producción, pérdidas de productos almacenados, disminución de rendimiento de equipos, contaminación, reducción de la vida útil, patologías en otros elementos adyacentes, etc... Las pérdidas por estos conceptos son superiores a las pérdidas directas, situándose en una proporción entre 1:6 y 1:10. (15)

Aproximadamente, una cuarta parte de la producción mundial de aceros se destina a la reposición de estructuras afectadas por la corrosión. (11)

Como podemos ver en el gráfico nº 4, la producción anual de acero, en el año 2010, fue de 1.417.266 miles de toneladas.

Con el cálculo de la cuarta parte de la cantidad indicada, obtenemos que se utilizaron, para la reposición o reparación de elementos de acero afectados por la corrosión, aproximadamente 3.000.000 de toneladas de acero durante el año 2010.

Bloque	2010	Part. %	Periodo Ene-Nov de cada año			
			2011	2010	DIF.	Var. %
Asia	903.201	63,7%	880.385	808.954	71.431	8,8%
Unión Europea	172.630	12,2%	164.958	159.982	4.976	3,1%
América del Norte	111.406	7,9%	108.883	102.158	6.725	6,6%
CEI ⁽¹⁾	108.200	7,6%	103.091	98.980	4.111	4,2%
América del Sur	43.873	3,1%	44.802	40.432	4.370	10,8%
Resto de Europa	33.596	2,4%	33.831	30.100	3.731	12,4%
Medio Oriente	19.590	1,4%	18.603	17.322	1.281	7,4%
África	16.621	1,2%	12.767	15.081	-2.314	-15,3%
Oceanía	8.149	0,6%	6.824	7.463	-639	-8,6%
Total	1.417.266	100,0%	1.374.144	1.280.472	93.672	7,3%

Gráfico nº 4 – Producción mundial de acero, años 2010 y 2011. Fuente: Worldsteel, anuario 2011 y estadísticas enero-noviembre 2011.

Es fácil imaginar la enorme repercusión que tiene en las economías de los países más industrializados, los daños procedentes de la corrosión.

En la foto nº 4 podemos observar los efectos de la corrosión en los zunchos perimetrales de una estructura y en el elemento de sustentación para el cuelgue del cerramiento.



Foto nº 5 – Efectos de la corrosión en zona de fachada. Fuente: propia.



En la encuesta sobre patologías elaborada por el Grupo Español del Hormigón (GEHO) en 1992 se refleja que el 15% de las manifestaciones de daño producidos en estructuras se deben a problemas de corrosión de armaduras. En la mayoría de los casos se producen en ambientes de humedad media o alta y en ambientes urbanos o marinos. El coste de la reparación es de un valor medio, comparándolo con el coste debido a la reparación de otro tipo de daños de origen diferentes, si bien en el 6% de los casos hubo que proceder a la demolición de la estructura. En el 67,6% de los casos las patologías se produjeron en edificios de más de 10 años. (16)

3. Corrosión de armaduras en el hormigón.

3.1 Definición de procesos.

Llamamos corrosión a la reacción de un metal o aleación con el medio que le rodea. Por este proceso los metales pasan de su estado elemental, a su estado combinado que presentan en la naturaleza, formando compuestos con otros elementos, como óxidos, sulfuros, etc... Esta reacción, mediante el cual el metal se transforma, se produce mediante una reacción espontánea. Este proceso, en el que se produce la oxidación del elemento, se conoce como corrosión y representa la disminución paulatina del volumen metal.

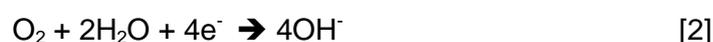
Si la corrosión metálica tiene lugar en un medio acuoso, se trata de un fenómeno de carácter electroquímico. En este contexto, se produce una reacción de oxidación y otra de reducción. Dependiendo del nivel de Fermi del metal, este se oxidará o reducirá, produciendo un intercambio de electrones en una dirección o en otra. El nivel de Fermi nos indica la medida de la energía de los electrones más ligados en un sólido. Cuanto menor es la energía del nivel de Fermi, más ligados están los electrones, y más fácil será la recepción de electrones.

Dependiendo de la diferencia de este nivel en comparación con otros metales o disoluciones, un metal se puede comportar como oxidante o como reductor. De producirse la oxidación del metal, los electrones presentes en su superficie se separarán del metal (proceso farádico) y se producirá la oxidación de su superficie. Este proceso también es conocido como proceso anódico, produciéndose la disolución del acero.

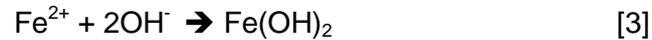
En el ánodo se produce la oxidación del hierro, al estado de óxido ferroso, desprendiendo electrones, respondiendo a la siguiente reacción: (15)



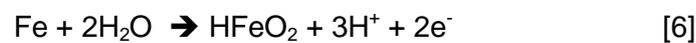
Después de producirse la reacción [1], en el cátodo, el oxígeno disuelto en el agua se combina con los electrones suministrados por el ánodo dando lugar a la formación de iones hidróxilo:



Los iones hidróxido son transportados al ánodo combinándose con los cationes Fe^{2+} , formándose hidróxido de hierro:



Dependiendo del pH y de los potenciales electroquímicos, son posibles también las siguientes reacciones: (19)



En el gráfico nº 5 podemos observar el doble proceso que se produce en la corrosión de una armadura de acero embebida en hormigón armado:

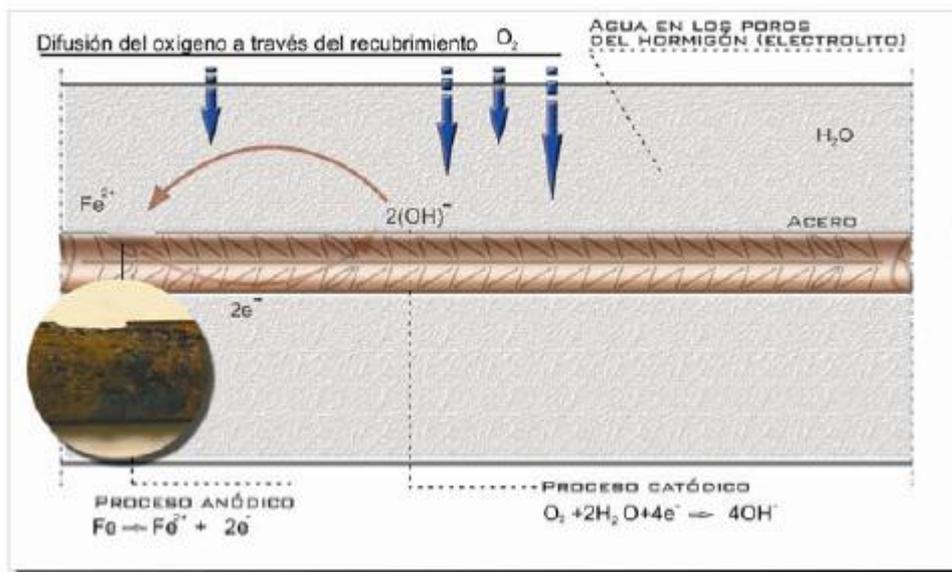
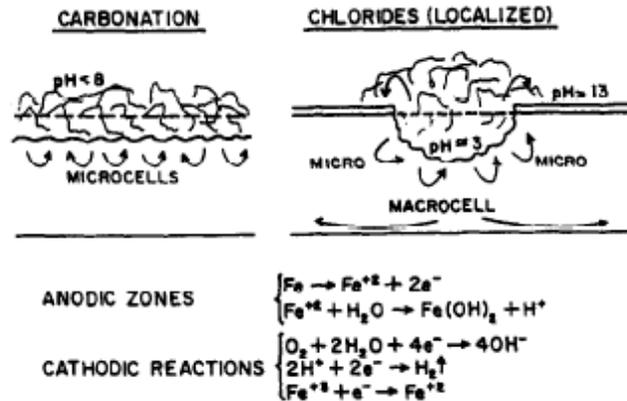


Gráfico nº 5 – Corrosión electroquímica. Proceso anódico y catódico. Fuente: “Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación”. Fundación Escuela de la Edificación (2001)

En el caso de corrosión por cloruros, la película pasiva se rompe sólo en áreas pequeñas (corrosión por picaduras). Esto sucede en las zonas de mayor concentración de electrones, como son las soldaduras, fisuras o uniones de barras.



Dibujo nº 1 – Corrosión generalizada y localizada en armaduras de acero. Creación de micropilas y macropilas de corrosión. Fuente: “Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site”. Construction and building materials.

Volumen 10, nº 5, pág. 321. (1996)

Los diagramas de Pourbaix nos dan idea del estado en el que se encuentran los metales y disoluciones, en función de los cambios en el pH y el potencial. En los gráficos nº 6 y nº 7, podemos observar los diagramas de transformación del H₂O y el Fe:

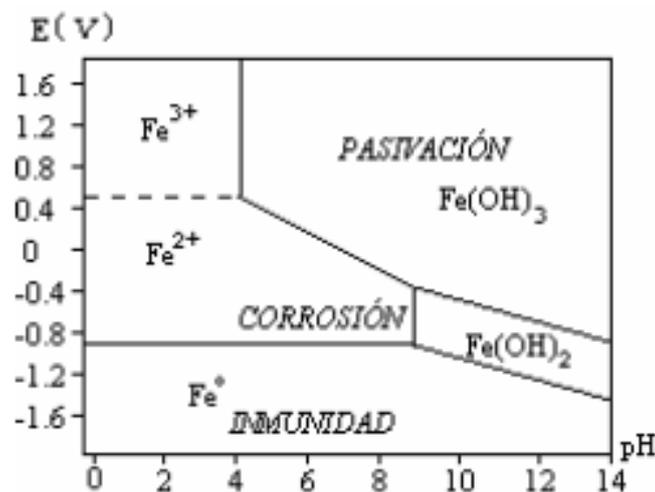


Gráfico nº 6 – Diagrama de Pourbaix del Fe a 25°C. Fuente: Secretaría de comunicaciones y transportes del Instituto Mexicano del Transporte. Publicación técnica nº 182. (2001)

En el gráfico nº 6 se definen las zonas en las que las especies químicas pueden estar como sólidos insolubles (Fe, Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃) y solubles, como iones (Fe²⁺ y Fe⁺³).

Las líneas horizontales separan semireacciones donde el potencial no varía en función del pH del medio. Si en el sistema existe una especie con un potencial de reducción mayor que el que determina la línea, la especie oxidada permanecerá estable.

Las líneas verticales separan reacciones que no son de tipo redox y son independientes de cualquier par redox (oxidación-reducción) que esté presente. Estas reacciones son dependientes del pH del medio, por lo que la línea de separación será vertical.

Las líneas inclinadas dividen zonas de reacciones redox donde intervienen protones. Por lo tanto, el potencial depende del pH de la disolución. (24)

La distribución de zonas es la siguiente: (20)

- Zona de pasividad: Los hidróxidos de hierro forman una capa protectora en la superficie del metal, que reduce su actividad química y por lo tanto su velocidad de corrosión, por ello se le denomina zona de pasividad.
- Zona de inmunidad: En esta región del diagrama la especie termodinámicamente estable es el Fe^0 (metálico), por lo tanto el metal es inmune y no sufre corrosión.
- Zona de corrosión: Las especies estables del hierro se encuentran como iones, por lo tanto es una condición propicia para la disolución del metal.

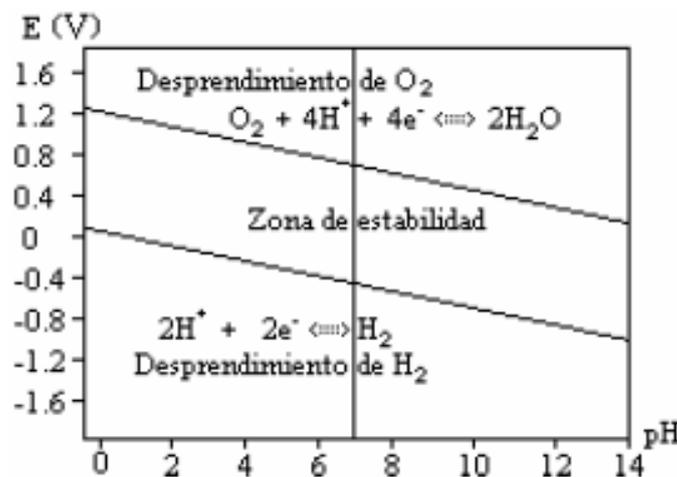
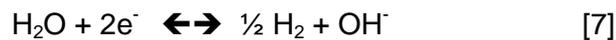


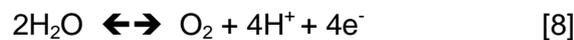
Gráfico nº 7 – Diagrama de Pourbaix del agua a 25°C. Fuente: Secretaría de comunicaciones y transportes del Instituto Mexicano del Transporte. Publicación técnica nº 182. (2001)

En el gráfico nº 7 podemos comprobar los cambios en la composición del H₂O en función del potencial aplicado y del pH. Las diagonales paralelas limitan la región de pH y potencial entre los cuales el agua se mantiene como un compuesto estable.

Por debajo de la línea inferior, se produce la reducción del H₂O, según la siguiente reacción:



Por encima de la línea superior, se produce la oxidación del H₂O, según la siguiente reacción:



Los diagramas de Pourbaix sólo nos ofrecen una descripción termodinámica del sistema metal/solución, sin permitir la predicción de las velocidades de reacción. Son útiles para: (24)

- 1.- Conocer la dirección espontánea de las reacciones.
- 2.- Estimar los estados de equilibrio a los que atienden.
- 3.- Predecir los cambios ambientales que pueden evitar o reducir la corrosión.

3.2 Aspectos termodinámicos y cinéticos de la corrosión electroquímica.

Las diferencias de potencial electroquímico hacen que unas zonas se comporten anódicamente y otras catódicamente. El potencial eléctrico se define como el trabajo que debe realizar una fuerza eléctrica para mover una carga desde un punto de potencial cero a otro punto de diferente potencial. Por lo tanto, la diferencia de potencial se establece como el trabajo que se debe realizar para mover una carga entre dos puntos, conservándose siempre en equilibrio. (18)

$$\Delta E = E_b - E_a \quad [9]$$

Es conveniente la utilización de conductores óhmicos para minimizar las pérdidas por calor (Efecto Joule) que se producen en el transporte de la carga.

Estos conductores cumplen la Ley de Ohm:

$$i \times R = V_{ab} \quad [10]$$

Donde i es la intensidad (A) y R es la resistencia (ohmios).

En la tabla nº 1 tenemos una indicación de los potenciales estándar de corrosión de las reacciones más usuales:

Potenciales normales de electrodo a 25º C	
Reacción	E^0 (v)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.866
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq)$	+2.010
$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.763
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.510
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1.455
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.330
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1.230
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.229
$2IO_3^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 6H_2O(l)$	+1.200
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.065
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0.956
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+0.695
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.535
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.340
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) + SO_2(g)$	+0.170
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+0.154
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0.140
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0.125
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.137
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.440
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.763
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1.676
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.356
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2.713
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.840
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2.924
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3.040

Tabla nº 1 – Potenciales estándar de oxidación. Fuente: propia.

El metal con un potencial más electronegativo tiene mayor tendencia a oxidarse por lo que se comportará como un agente reductor, mientras que un metal con un potencial menos electronegativo tiene menos tendencia a oxidarse, por lo que se reducirá y será el agente oxidante. Este aspecto no quiere decir que cuando el potencial sea más negativo se produzca una mayor oxidación o al revés, ya que, como veremos a los largo de la parte experimental de este trabajo, en electrodos en disolución influyen otros factores que pueden cambiar la tendencia antes mencionada. (18)

En procesos de oxidación y reducción, el cambio de energía libre se puede expresar en términos de potencial al que tiene lugar el proceso, la carga transportada y el número de electrones transferidos, según la siguiente expresión:

$$\Delta G = -n \times F \times V \quad [11]$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constantes de Faraday (96.494 C/mol) y V es el potencial medido (V).

La energía libre de Gibbs (ΔG) nos indica el grado de espontaneidad de los procesos. El proceso mediante el cual el metal se transforma, viene acompañado de un descenso de su energía libre de Gibbs, y se produce mediante una reacción espontánea. Esta energía puede expresarse en función del cambio de energía libre en condiciones normales (ΔG^0), según la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \times T \times \ln K \quad [12]$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura ($^{\circ}K$) y K es la constante de masas a presión constante.

De forma empírica, se comprueba que:

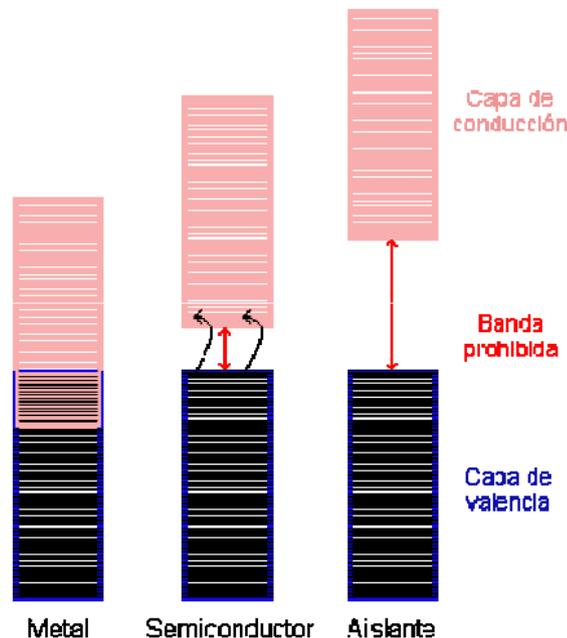
$$\begin{aligned} \Delta G < 0 &\rightarrow \text{Proceso espontáneo} \\ \Delta G > 0 &\rightarrow \text{Proceso no espontáneo} \\ \Delta G = 0 &\rightarrow \text{Sistema en equilibrio} \end{aligned}$$

Cuando el proceso sea espontáneo en el sistema se darán las condiciones para que se produzca la oxidación. Que el valor sea menor que cero no quiere decir que tenga que

producirse la reacción necesariamente, sólo es un indicador de que el proceso puede ocurrir en esas circunstancias. (27)

La ventaja de utilizar este cálculo, como criterio indicador de la evolución fisicoquímica, radica en que el parámetro es fácil de medir al ser dependiente del sistema y no del entorno.

Los átomos de los metales están unidos mediante enlaces metálicos, que dan lugar a una red cristalina formada átomos y electrones de valencia, los cuales están casi libres y se mueven con facilidad cuando actúa un campo eléctrico. Cuando dos átomos enlazan, los orbitales de la capa de valencia se combinan para formar dos orbitales nuevos, uno enlazante y otro anti-enlazante. En los sólidos, como el número de átomos es elevado, se forman dos bandas. En una banda se encuentran los electrones de la capa de valencia, denominándose capa de enlace, y en la otra la primera capa vacía, denominándose banda de conducción. La diferencia de energías entre estas dos bandas, determinará las características conductoras del elemento. (27)



Dibujo nº 2 – Tipo de conductores. Fuente: Apuntes asignatura “Análisis de procesos de corrosión”. Máster en Tecnología de la Edificación.

Al último nivel ocupado por los electrones, se le denomina nivel de Fermi. Este nivel nos indica la medida de la energía de los electrones más ligados en un sólido. Cuanto menor es la energía del nivel de Fermi, más ligados están los electrones, y más fácil será la recepción de electrones. Establece el nivel energético que tiene probabilidad del 50% de ser ocupado. Los metales más nobles tienen un nivel de Fermi más bajo, por lo que suele ser difícil su oxidación.

Existen dos tipos de conductores:

- Electrónicos: Sólo transportan cargas. Se desplazan electrones. Son ejemplos de este tipo de conductor los metales, algunos polímeros orgánicos, etc...
- Iónicos: Transporte de cargas y masas. Se desplazan iones. Son ejemplos de este tipo de conductor las disoluciones y las sales fundidas.

En un metal embebido en una disolución, sus electrones tienden a separarse los unos de los otros lo máximo posible, y se sitúan en la superficie. Los cationes de la disolución, rodeados de 4 ó 6 moléculas de H_2O (cationes solvatados), se aproximan a los electrones de la superficie generándose una diferencia de potencial entre el electrodo (metal) y el electrolito (disolución). A este proceso se le denomina potencial de Galvani.

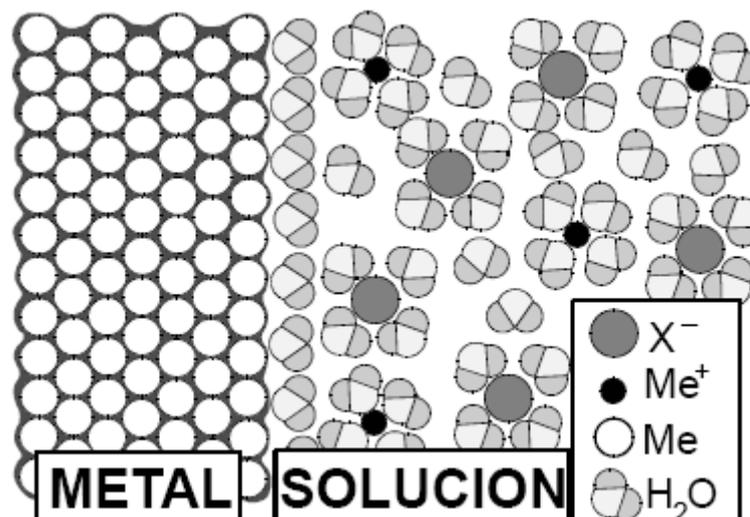


Gráfico nº 8 – Formación de la doble capa eléctrica. Fuente: Corrosión bajo tensión. Estudio actual del conocimiento.

Anales de mecánica de la fractura. Volumen 18, nº 205, pág. 10. (2001)

Pegada a la superficie del metal tenemos una primera capa de moléculas de H₂O (capa de hidratación del electrodo) y la siguiente capa son los cationes solvatados (ver gráfico nº 8). Puede existir algún anión no solvatado, adsorbido en la capa de hidratación. Al plano de alineación de los cationes solvatados se le conoce como plano externo de Helmholtz (OHP), y su formación se debe a la interacción electrostática entre el exceso de carga negativa superficial, que induce la agrupación de cationes a muy corta distancia del electrodo.

Los iones que forman la capa OHP constituyen el exceso de carga de la disolución. El equivalente eléctrico del modelo es similar a un condensador de placas paralelas. La capacidad de dicho condensador puede estimarse con la siguiente fórmula:

$$C = q_s / \Delta E \quad [13]$$

Donde q_s es el exceso de carga de la disolución y ΔE es la variación lineal del potencial de la doble capa (V).

En la gráfica nº 9, podemos observar el resultado de la caída de potencial asociada a dos dobles capas eléctrica, como consecuencia de una reacción redox compuesta por dos electrodos. La línea azul es la caída en función de la distancia entre electrodos en disolución. La línea morada es la caída de tensión si tuvieran un comportamiento óhmico ideal, es decir, si cumplen la fórmula [10] descrita anteriormente.

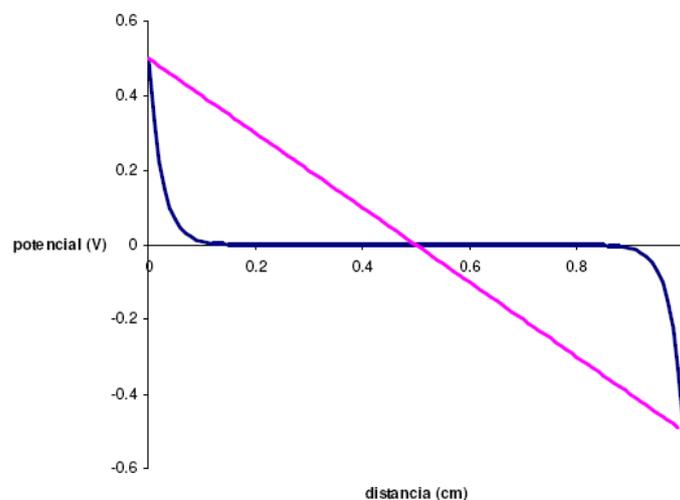


Gráfico nº 9 – Caída de potencial asociado a una reacción redox. Fuente: Apuntes asignatura “Análisis de procesos de corrosión”. Máster en Tecnología de la Edificación.



Al producirse la reacción redox se produce un proceso farádico que hace que no se comporten como un comportamiento óhmico ideal. Al circular la corriente a través del sistema es necesario aplicar un trabajo adicional con el fin de vencer resistencia de los iones por el rozamiento que producen al desplazarse. Este trabajo extra se conoce con el nombre de caída óhmica, y es necesario aumentar el potencial necesario para mantener el proceso.

Cuando tenemos dos electrodos en una disolución, como hemos comentado anteriormente, podemos tener dos tipo de procesos: (27)

- Óhmicos: Se introduce un potencial en el circuito, produciéndose un paso de corriente a través del sistema, pero no se produce ningún proceso de oxidación-reducción. Sólo se produce la reestructuración de la doble capa eléctrica y la migración de iones de la disolución. Este proceso recibe el nombre de óhmico o no farádico. Cumple la Ley de Ohm. No existe variación del nivel de Fermi de los electrodos.
- Farádico: Se introduce un potencial en el circuito, produciéndose un paso de corriente a través del sistema, con una transferencia concentrada de electrones. Se produce un proceso de oxidación-reducción. Este proceso recibe el nombre de farádico. No se cumple la Ley de Ohm. Se produce una variación del nivel de Fermi de los electrodos.

En el proceso farádico obtenemos dos tipos de corriente:

- Catódica: La corriente circula desde el electrodo a la especie en disolución. Se trata de un proceso de reducción. Este electrodo recibe el nombre de cátodo.
- Anódica: La corriente circula desde la especie en disolución al electrodo. Se trata de un proceso de oxidación. Este electrodo recibe el nombre de ánodo.

Aunque las disoluciones tienen propiedades intrínsecas particulares, para su estudio e interpretación de resultados experimentales, se representan con circuitos equivalentes como el del gráfico nº 10.

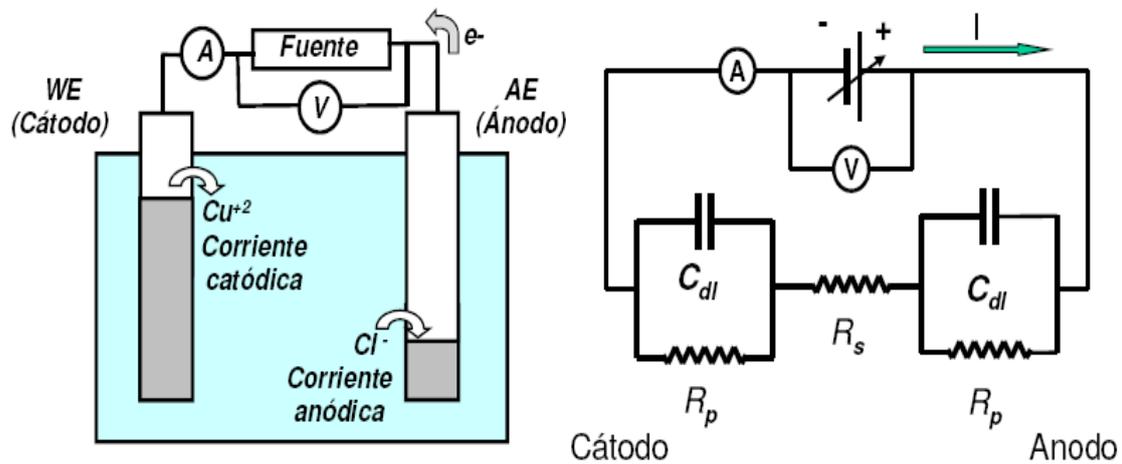


Gráfico nº 10 – Circuito equivalente de reacción redox de dos electrodos en disolución. Fuente: Apuntes asignatura “Análisis de procesos de corrosión”. Máster en Tecnología de la Edificación.

Como podemos observar, aparecen en el circuito los siguiente elementos:

R_s : Resistencia de la disolución.

R_p : Resistencia de los electrodos.

C_{dl} : Capacidad de la doble capa eléctrica de los dos electrodos (condensador).

En las pruebas experimentales, es necesario la introducción de un tercer electrodo (electrodo de referencia). Este electrodo no es polarizable, con lo que al paso de la carga no se producen cambios de su potencial eléctrico. Este elemento, al mantener su potencial constante, sirve para contrarrestar otros aspectos del sistema que puedan dar datos erróneos de variación de potencial. (27)

La variaciones de potencial (ΔE) se mide entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La intensidad de corriente (i) se mide entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Finalmente, el circuito equivalente del sistema de tres electrodos será el siguiente:

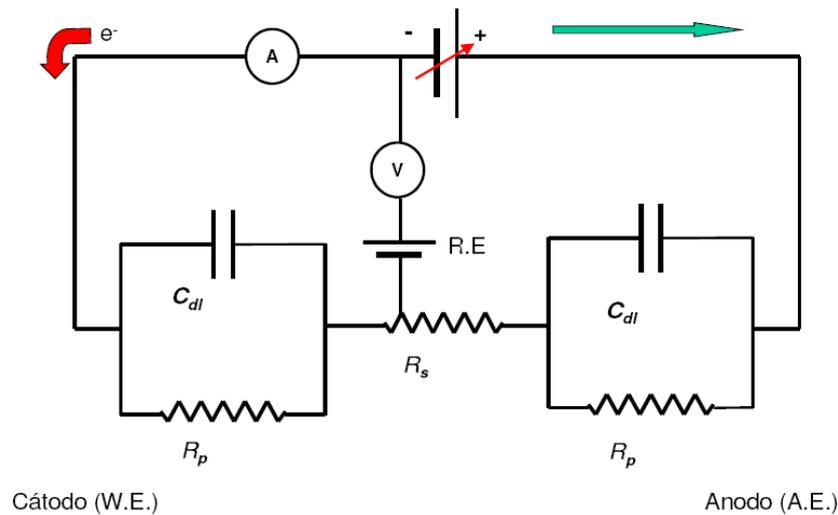
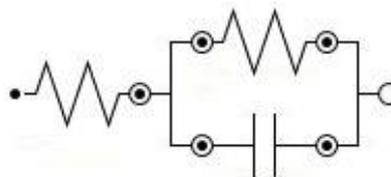


Gráfico nº 11 – Circuito equivalente de reacción redox con tres electrodos en disolución. Fuente: Apuntes asignatura “Análisis de procesos de corrosión”. Máster en Tecnología de la Edificación.

A la hora de analizar los datos obtenidos, como por ejemplo con la técnica de espectroscopía de impedancia, se busca el circuito equivalente más simple que puede ajustarse a la reacción del proceso. El más utilizado es el circuito en serie tipo Ramless, donde aparece la capacitancia de la doble capa eléctrica y la resistencia de la disolución y el electrodo.

Podemos ver un esquema de este circuito en el dibujo nº 3:



Dibujo nº 3 – Circuito en serie ramless. Fuente: Propia.

La transferencia electrónica que se produce en un electrodo de trabajo embebido en la disolución, responde al gráfico nº 12 y comporta las siguientes etapas:

- 1.- Absorción del O_2 atmosférico hacia la disolución. Se transforma en O_2 acuoso (aq).

- 2.- Transporte, por convección o difusión, hacia la superficie del electrodo. Es esta fase se pueden producir reacciones químicas.
- 3.- Adsorción del O_2 (aq), física o químicamente, sobre la superficie del electrodo de trabajo.
- 4.- Transferencia electrónica. Los electrones (e^-) pasan a la disolución (proceso redox).
- 5.- Desorción de los productos de la superficie del electrodo. Los cationes de hierro (Fe^{+2}) se solvatan con 4 ó 6 moléculas de H_2O .
- 6.- Difusión de los productos formados, desde la interfase hacia el seno de la disolución.

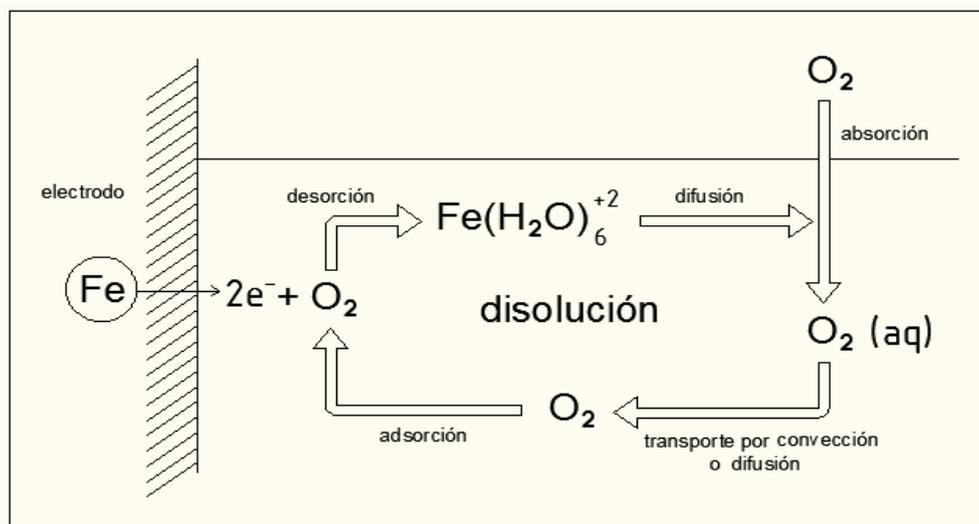


Gráfico nº 12 – Reacciones electrónicas de electrodo en disolución. Fuente: Propia.

Hay que tener en cuenta, que los aceros son materiales heterogéneos, ya que están constituidos por hierro aleado con carbono y otros elementos en menor cantidad. Internamente, puede estar compuesto, a escala microscópica, por fases de ferrita, perlita, cementita, etc... Esta composición vendrá determinada en función de la clase de hierro utilizado y diversos factores del proceso de fabricación, como es la temperatura. Esta heterogeneidad propicia la existencia de diferentes potenciales electroquímicos en diferentes zonas de las armaduras. También hay que indicar que las deformaciones sufridas en la laminación en caliente del proceso de fabricación, pueden ocasionar fisuras debido a las tensiones generadas, provocando que varíen los potenciales y sean zonas más fáciles de corroer, al existir mayor concentración de electrones. (18)

3.3 Condicionantes.

El pH propio del hormigón, una vez puesto en obra, es aproximadamente de 13, por lo que, según hemos podido comprobar en el diagrama de Pourbaix del Fe, los estados posibles del acero son los de pasivación o el de inmunidad. El estado más habitual, atendiendo a los potenciales a los que se encuentra el acero, es el primero. (15)

El hormigón confiere al acero una doble protección: (18)

1.- El recubrimiento representa una barrera física que separa el metal del contacto directo de la atmósfera. El espesor del recubrimiento y su permeabilidad son los factores que controlan la eficacia de esta barrera.

2.- En la zona de contacto del hormigón con el acero, se forma una capa pasivante autogenerable, de muy pequeño espesor, en torno a 10 nm, debido a un proceso de naturaleza electroquímica, basado en la elevada alcalinidad del hormigón, usualmente en la región de pH entre 12,5 – 13,5 y por la existencia de un potencial eléctrico apropiado.

Mientras se mantenga el pH en esos valores, el acero se encontraría indefinidamente en estado pasivo. Los factores desencadenantes de la corrosión serían aquellos capaces de cambiar las condiciones del estado pasivo al activo, esto se produciría con la disminución del pH. Existen dos factores principales que provocan la disminución del pH:

- 1.- La carbonatación del hormigón.
- 2.- La presencia de iones despasivantes.

Existen otros factores que, en menor medida, son capaces de iniciar un proceso de corrosión al reducir el pH. Se podrían indicar los pares galvánicos, uso de cementos menos alcalinos que los Portland, adiciones activas de escorias y puzolanas, juntas de hormigonado, existencia de un estado de carga de la estructura que ocasione fisuras, etc...

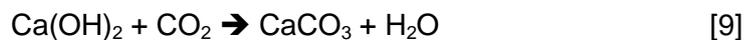
Por otro lado, habría que indicar la necesaria presencia de humedad y oxígeno como elementos indispensables para que la corrosión tenga lugar. En soluciones desaireadas, los potenciales de corrosión son muy negativos, lo que se traduce en que no se creen diferencias de potencial suficiente para provocar el ciclo autocatalítico (formación de iones H^+ y Cl^-). (15)

Todos los factores desencadenantes de la corrosión son simultáneamente factores acelerantes de la misma, ya que aparte de hacerla posible, su distribución heterogénea crea un gran número de pilas de corrosión que contribuyen a aumentar el ataque.

Carbonatación

Se trata de la reacción que se produce entre el CO_2 del aire y el hidróxido de calcio resultante de la hidrólisis del cemento. Este proceso reduce el pH, desplazando a las armaduras de acero de la zona de pasivación a la zona de corrosión. Los hidróxidos de calcio, sodio y potasio disueltos en la solución acuosa de la red de poros del hormigón (disolución de poro), provocan un pH de la disolución en los poros de entre 12,5 y 13,5. El hormigón al ser poroso, permite la entrada del CO_2 y este reacciona con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido cálcico del hormigón y de los compuestos hidratados del cemento (disolución de poro).

En términos simplificados, se produce la siguiente reacción:



Cuando la totalidad del Ca(OH)_2 , Na(OH) y K(OH) presentes en los poros ha sido carbonatado, el pH comienza a decrecer. Al mismo tiempo los silicatos de calcio también reaccionan con el CO_2 del aire, prosiguiendo el descenso del pH del hormigón. (18)

La velocidad de carbonatación del hormigón depende de múltiples factores como son la relación agua/cemento utilizada en su fabricación, la cantidad de cemento utilizado en la dosificación o de la humedad relativa del ambiente en el que se encuentra la estructura.

Hay que indicar que la carbonatación del hormigón no provoca, por sí misma, una corrosión apreciable de las armaduras. Para producir una velocidad de corrosión notable, es necesario que la humedad relativa ambiental sea superior a un mínimo crítico del 50%. (25).

La naturaleza del cemento empleado influye en la cantidad de CO_2 combinado por la materia carbonatable del hormigón, pero no tiene influencia en el progreso posterior de la cinética de la corrosión. (26)

En la foto nº 6 podemos observar un ensayo de carbonatación en una probeta de hormigón, mediante la proyección de fenolftaleína:



Foto nº 6 – Ensayo de profundidad de frente carbonatado con aplicación de fenolftaleína. Fuente:
<http://www.ingenierodelacrisis.wordpress.com>

Acción de iones despasivantes.

En cantidad suficiente llegan a romper localmente las películas de óxido estables que protegen inicialmente al acero. Son especialmente los iones cloruro, aunque también afectan los sulfatos o sulfuros, los que rompen la capa pasivante de naturaleza electroquímica que existe entre el acero y el hormigón. Estos iones, forman una celda de corrosión con una zona catódica en la cual se da el proceso de reducción y una pequeña zona anódica donde se produce la disolución del acero. (22)

Suelen ser ataques localizados, produciéndose en zonas de mayor concentración de electrones (soldaduras, fisuras, etc...). Este tipo de corrosión recibe el nombre de picadura. En la gráfica nº 13 podemos observar el proceso:

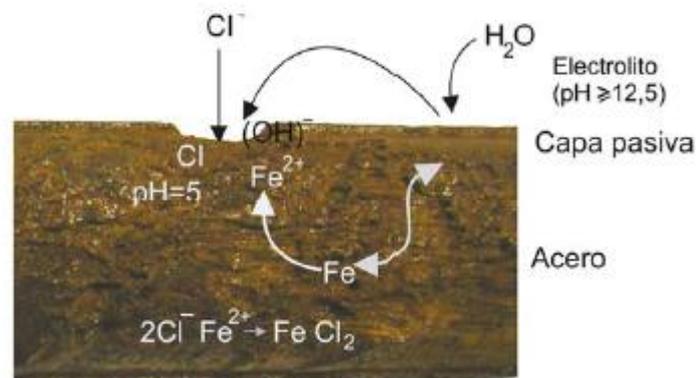


Gráfico nº 13 – Corrosión por picaduras producida por cloruros. Fuente: “Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación”. Fundación Escuela de la Edificación (2001)

Una parte del contenido total de cloruros está ligado químicamente, otra parte queda inmovilizado por enlaces físicos y el resto permanece en forma de cloruros libre en la disolución de poro, presentando, esta última parte, un peligro para la corrosión de las armaduras.

Existen diversos factores en el proceso constructivo que influyen en la velocidad de penetración de los iones cloruro: (23)

- Temperatura: Un aumento de 10°C supone un incremento de la velocidad de difusión en un 10%.
- Contenido de cemento: Con el aumento del contenido de cemento, disminuye la difusión de cloruros.
- Relación A/C: Al disminuir esta relación, la difusión de cloruros se reduce.
- Compactación: La concentración de cloruros disminuye con un hormigón más compactado.

La presencia de iones cloruro en el interior del hormigón puede deberse a diferentes situaciones: (24)

- Presencia de cloruros en los materiales que componen el hormigón.
- Exposición a ambientes marinos, donde la concentración de iones de cloro es elevada.
- Utilización de sales de deshielo que contienen cloruros.
- Las aguas subterráneas y los suelos pueden ser fuentes de cloruros.

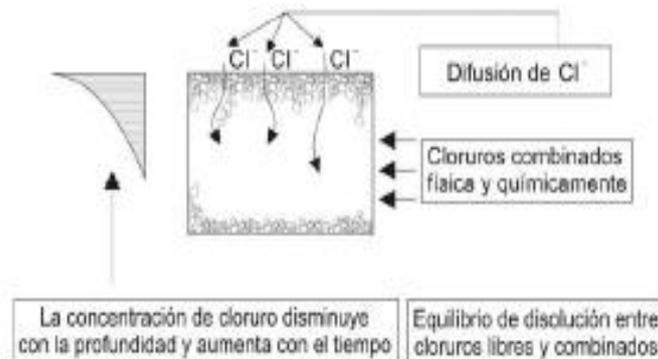


Gráfico nº 14 – Penetración de cloruros en el hormigón. Fuente: “Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación”. Fundación Escuela de la Edificación (2001)

Corrosión bajo tensiones.

Otro factor desencadenante es la corrosión bajo tensión (CBT), que se define como un fenómeno por el cual un sólido, por acción de cierto tipo de medio ambiente, se fractura a valores de tensión muy inferiores a los esperados. Se presenta como resultado de la acción simultánea del medio corrosivo y de las tensiones mecánicas. Si se elimina alguno de estos dos componentes, medio corrosivo o tensiones mecánicas, la fisuración por corrosión bajo tensión se detiene. La corrosión bajo tensión la sufren tanto los metales como los vidrios y polímeros. (29)

También ocurre este fenómeno, en circunstancias menos severas, bajo la acción combinada de tensión residual y ambientes específicos durante el servicio. Se manifiesta mediante una falla mecánica por agrietamiento en circunstancias tales que, de no haber corrosión, no se esperaría que ocurriera el daño. (30)

Si la tensión de trabajo en carga constante se reduce del 80% al 60% de la carga de rotura, no se produce el fenómeno de corrosión bajo tensiones o, al menos, se reduce drásticamente. También dificulta mucho la propagación de las grietas el uso de aceros patentados y trefilados, con una estructura de grano alargada. Los aceros templados y revenidos, con estructura de granos pequeños y redondos, padecen en mayor medida la corrosión bajo tensiones. Ambos factores son desencadenantes de un tipo definido de ataque. (15)



El fenómeno de fatiga, el cual se caracteriza por los procesos de iniciación y propagación de una grieta como consecuencia de la tensión cíclica, también se ve influenciado por los ambientes corrosivos. En la fatiga por corrosión, la falla ocurre a tensiones muy por debajo del límite de fatiga.

3.4 Indicaciones de la EHE sobre la protección contra la corrosión.

La EHE 08 establece unas consideraciones generales sobre la protección de la corrosión: (7)

- Las armaduras deben permanecer exentas de corrosión durante la vida útil de la estructura.
- Con arreglo a la tabla 8.2.2. se deberá designar el tipo de exposición que afectará a la estructura para determinar parámetros de la composición y dosificación del hormigón.
- Se prohíbe poner en contacto metales con diferente potencial galvánico, salvo que se usen sistemas de protección catódica.
- Se prohíbe el uso de componentes que contengan iones despasivantes, como los cloruros, sulfuros y sulfatos.

Sobre la corrosión de las armaduras pasivas indica:

- Se limita el contenido de iones cloruro.
- El contenido total de cloruros será inferior al 0,4% del peso del cemento.

Sobre la corrosión de las armaduras activas especifica:

- Se prohíbe el uso de sustancias que catalicen la absorción del hidrógeno por el acero.
- El contenido total de cloruros será inferior al 0,2% del peso del cemento.
- Se prohíbe la utilización de empalmes o sujeciones entre distintos metales.
- No se permite el uso de aceros protegidos por recubrimientos metálicos.

Sobre la resistencia del hormigón frente al ataque de sulfatos establece:

- El cemento deberá ser resistente a sulfatos, si el contenido en las aguas es igual o mayor a 600 mg/l o el contenido en el suelo es igual o mayor de 3.000 mg/kg.

Sobre la resistencia del hormigón frente al ataque de agua de mar indica:

- En el caso de que un elemento estructural armado esté sometido a un ambiente que incluya una clase general del tipo IIIb ó IIIc, o bien que un elemento de hormigón en masa se encuentre sumergido o en zona de carrera de mareas, el cemento a emplear deberá tener la característica adicional de resistencia al agua de mar.

Otro factor a tener presente para la durabilidad de las armaduras es la fisuración del hormigón. Todas las estructuras de hormigón se fisuran, produciéndose por retracción, dilatación o deformaciones. El problema de la fisuración radica en el tamaño que tengan, ya que pueden facilitar el paso agentes dañinos para el estado de pasividad en el que se encuentran las armaduras. Estos agentes, como hemos visto anteriormente, son los iones cloruro, sulfatos, CO₂, humedad, oxígeno, etc...

Fisuras de ancho menor de 0,4 mm no son significativas, ya que al ser pequeñas, se colmatan por la suciedad y el propio óxido. No obstante, la EHE-08 limita las aberturas máximas de fisuras en función de la clase de exposición:

Clase de exposición, según artículo 8º	w _{máx} [mm]	
	Hormigón armado (para la combinación cuasipermanente de acciones)	Hormigón pretensado (para la combinación frecuente de acciones)
I	0,4	0,2
IIa, IIb, H	0,3	0,2 ⁽¹⁾
IIIa, IIIb, IV, F, Qa ⁽²⁾	0,2	Descompresión
IIIc, Qb ⁽²⁾ , Qc ⁽²⁾	0,1	

Tabla nº 2 – Aperturas máximas de fisura. Fuente: EHE-08



El primer paso para trazar la estrategia para la durabilidad de una estructura de hormigón armado, es definir el tipo de ambiente. En función de éste, se deberán plantear las siguientes cuestiones: (18)

- Selección de las formas estructurales más adecuadas.
- Consecución de una calidad apropiada del hormigón y, en especial, de su capa exterior.
- Determinación del espesor de recubrimiento apropiado para la protección de las armaduras.
- Control del valor máximo de la abertura de fisura.
- Disposición de protecciones superficiales en el caso de ambiente muy agresivos.
- Determinación de medidas contra la corrosión de las armaduras.
- Determinación de la forma idónea de puesta en obra, atendiendo a factores como el curado, vibrado, condiciones atmosféricas, etc...

3.5 Factores acelerantes y retardantes de la corrosión.

Factores acelerantes

La presencia del agua es necesaria para que la corrosión tenga lugar pero es insuficiente por si sola para provocar el fenómeno. El proceso de corrosión implica de formación de partículas de carga eléctrica. (18)

La corrosión, en la práctica, sólo se produce en el rango de humedades relativas entre el 50% y valores próximos a la saturación, siendo sensibles a la corrosión las zonas sometidas a ciclos de humectación y secado. (28)

La humedad ambiental y la humedad del hormigón sólo coinciden en regímenes estacionarios. En sistemas donde existan variación de las condiciones, la humedad del hormigón es mayor al ser su velocidad de secado inferior. Este fenómeno se verá incrementado cuando exista presencia de cloruros debido a su efecto higroscópico. (18)

No es posible que se inicie el proceso de corrosión sin la existencia de una cantidad mínima de agua. Este hecho implica que la velocidad de corrosión en un sistema saturado de agua sea más lenta, al tener que disolverse el oxígeno del agua para poder llegar a la superficie del metal, siendo la velocidad de solubilidad del oxígeno en el agua muy baja.

Un dato importante, que influye en la posibilidad y velocidad del proceso de corrosión, es la resistividad del hormigón. Este dato nos proporciona una indicación del grado de humedad que contiene el hormigón, propiciando en mayor o en menor medida las reacciones de oxidación. En la tabla nº 3, podemos observar la influencia de los valores de resistividad en el hormigón con respecto a las posibilidades de corrosión y las velocidades de esta reacción:

Resistividad, ρ (Ω -cm)	Posibilidad de corrosión
< 5000	Muy alta
5000-10000	Alta
10000-20000	Baja, moderada
>20000	Baja

Tabla nº 3 – Valores de resistividad del hormigón asociado al proceso de corrosión. Fuente: “Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación”. Fundación Escuela de la Edificación (2001)

Otro factor importante es la temperatura, ya que un aumento de ésta hace disminuir la resistividad del hormigón, propiciándose en mayor medida la corrosión, aunque este efecto puede verse contrarrestado por la evaporación de la disolución de poro existente en el hormigón. La disminución de la solubilidad del oxígeno con el incremento de la temperatura también puede equilibrar el incremento de la velocidad de la reacción. (18)

Todos los factores desencadenantes de la corrosión vistos en los temas anteriores, son simultáneamente factores acelerantes de la misma, ya que, aparte de hacerla posible, su distribución heterogénea en la superficie del electrodo crea un gran número de pilas de corrosión que contribuyen a aumentar el ataque. No obstante, para que desarrollen su capacidad potencial, como desencadenantes o acelerantes, depende de la



oferta de oxígeno y, sobre todo, de humedad, el factor acelerante por excelencia del que depende la actividad de todos los restantes. (15)

Factores retardantes

El uso de aditivos inhibidores de la corrosión son utilizados como sustancias químicas que, añadidas al agua de amasado del hormigón, mantienen pasivo al acero de las armaduras en presencia de agentes agresivos. Como se verá en la parte experimental de esta tesis, los inhibidores son componentes que reducen la velocidad de corrosión, pero esto dependerá de las condiciones del medio como son el pH, la humedad, la temperatura, etc...

Un ejemplo de sustancia química inhibidora son los nitritos, que son utilizados para contrarrestar el efecto perjudicial de los cloruros. En el caso de hormigones carbonatados, los nitritos reducen en gran medida la velocidad de corrosión.

3.6 Efectos sobre el hormigón armado.

Los efectos de la corrosión sobre estructuras de hormigón armado se manifiestan individualmente en algunos de sus componentes o en la unión de todos ellos:

- b) Sobre el hormigón, con la aparición de fisuras y desprendimientos.
- c) Sobre el acero, con la disminución de su capacidad mecánica debido a la pérdida de sección.
- d) Sobre el sistema hormigón armado, por la pérdida de adherencia o anclaje entre el hormigón y el acero.

Efectos sobre el hormigón.

Los productos derivados de la corrosión tienen mayor volumen que el acero, hasta seis veces mayor, en ambientes con gran penetración de oxígeno, y dos veces mayor, en zonas de baja disponibilidad de oxígeno. Este hecho provoca tensiones, que someten al

hormigón a tracciones internas. Si los productos derivados de la corrosión no migran hacia la superficie a través de los poros, pequeñas cantidades de metal corroído generarán tensiones que superarán la resistencia a tracción del hormigón. La consecuencia inmediata es la fisuración del recubrimiento de forma paralela a las armaduras. Si el proceso no se detiene, puede llegar al desprendimiento del recubrimiento, dejando al descubierto las armaduras. Desde el momento que empieza a fisurarse la estructura, la velocidad de corrosión aumenta al ser más fácil la entrada de agua, humedad, CO_2 , iones agresivos, etc... (18)

En la foto nº 7 podemos observar el desprendimiento del recubrimiento de un pilar de hormigón armado de planta baja. Al estar revestido, el aporte de humedad y oxígeno procede del terreno, ascendido por capilaridad desde el nivel freático.

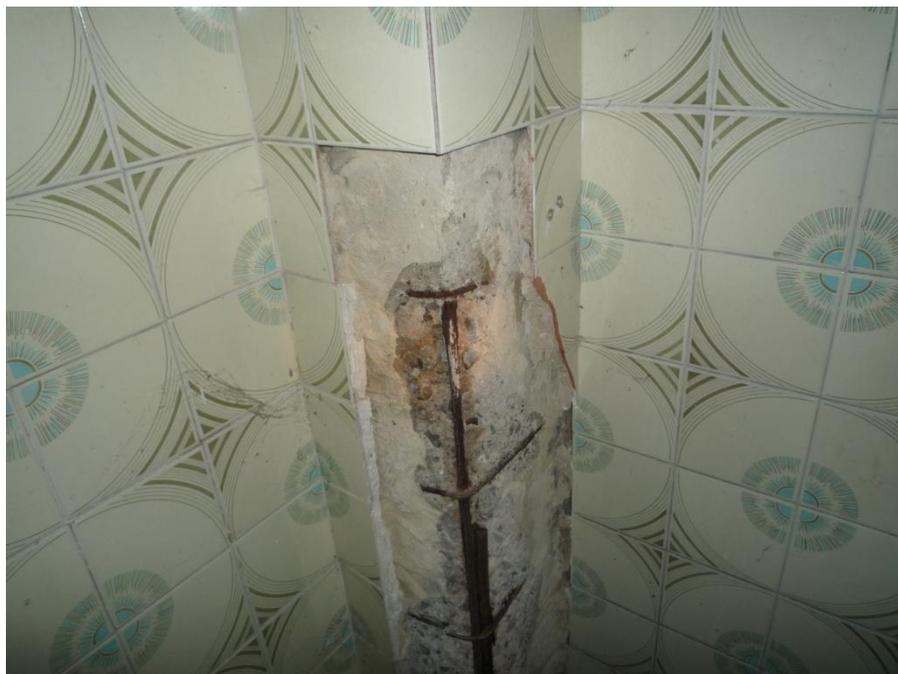


Foto nº 7 – Efectos de la corrosión en un pilar de hormigón armado. Fuente: propia.

Efectos sobre el acero.

Cuando la corrosión se produce de forma uniforme, como puede ser por consecuencia de una bajada en el pH debido a la carbonatación, la capacidad mecánica



de la armadura disminuye de forma proporcional a la pérdida de sección. Cuando el proceso está más avanzado, la existencia de picaduras, que actúan concentrando la tensión, producen un estado de tensiones triaxial que fragiliza un material que inicialmente es dúctil. (18)

A medida que la corrosión aumenta, la armadura presenta una mayor disminución de su capacidad mecánica, de su ductilidad y de su resistencia a la fatiga.

Efectos sobre el sistema hormigón armado.

La corrosión de la armadura afecta al comportamiento adherente entre ésta y el hormigón circundantes, a través de varios mecanismos: (18)

- a. La corrosión provoca la aparición de productos de corrosión que están en contacto con el hormigón, variando la naturaleza de la interfase de unión entre ellos. Sin embargo, para niveles de corrosión iniciales o pequeños, como es el caso de los óxidos generados tras la puesta en obra inicial de la estructura, la adherencia aumenta.
- b. La corrosión afecta a la disminución de la altura de corruga, debido a la pérdida de masa que experimenta la armadura al generarse los productos de corrosión. En barras con una disminución de un 3% de sección transversal, se manifiesta una disminución de la altura de corruga en un 20%.
- c. Con la aparición de grietas en el hormigón, bien por la sollicitación de cargas o por las tensiones internas debidas al aumento de volumen de los productos de corrosión, disminuye la adherencia entre armadura y hormigón.
- d. La corrosión de armaduras transversales, como son los estribos o cercos, modifica las condiciones de confinamiento del hormigón que rodea las armaduras.

3.7 Métodos para inhibir la corrosión.

Protección catódica.

Si se fuerza el potencial de toda la superficie metálica para que se desplace hasta un valor inferior donde el metal es estable, toda la estructura actuará como cátodo y no se corroerá. Este es el fundamento de la protección catódica. Es el método más utilizado para la inhibición de procesos de corrosión, y sus aplicaciones incluyen cascos de barcos, oleoductos, redes enterradas de agua y gas, etc... El efecto de esta protección es equivalente a la inyección de un flujo de electrones en la estructura a proteger, en número suficiente para el desarrollo del proceso parcial catódico sin el proceso parcial anódico. (32)

La estructura también puede protegerse contra la corrosión uniéndola a otro metal más electronegativo. En 1824, el inglés Elmer Humphry Davy, fundador de la electroquímica, junto con Alessandro Volta y Michael Faraday, descubrió la protección catódica mediante un sistema para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos, utilizando bloques de zinc. La realización de la **protección catódica con ánodos de sacrificio o galvánicos** se lleva a cabo normalmente con tres tipos de metales: zinc, magnesio y aluminio. El zinc es el material anódico más utilizado.

Podemos ver la representación del proceso en el gráfico nº 15.

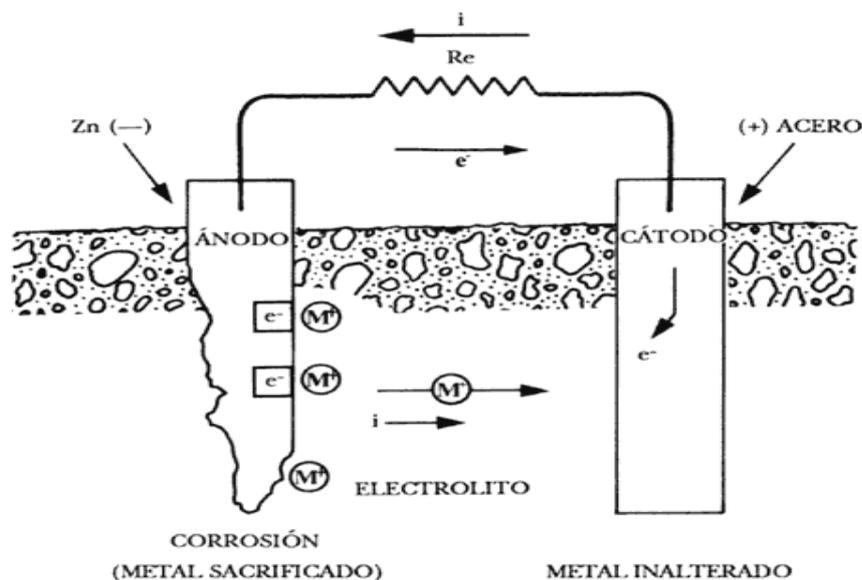


Gráfico nº 15 – Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio. Fuente: www.bibliotecadeciencia.com

Un metal tiene carácter anódico respecto de otro si su nivel de Fermi se encuentra en un nivel superior al nivel del metal a proteger de la corrosión. Como hemos visto en temas anteriores, los electrones se desplazarán desde el metal de protección catódica, posibilitando que el metal a proteger no sufra un proceso de oxidación. El metal que actúa como ánodo se "sacrifica" (se disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo, por esto el sistema se conoce como *protección catódica con ánodos de sacrificio*.

Las propiedades que debe reunir un material anódico son las siguientes: (15)

- 1) Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para ser polarizable con respecto al de acero, que es el metal que normalmente se protege. Un potencial excesivamente negativo implicaría un gasto innecesario de corriente.
- 2) No debe desarrollar películas pasivantes protectoras.
- 3) El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico.
- 4) La corrosión deberá ser uniforme.
- 5) Su capacidad de suministro de corriente debe ser alta.
- 6) Deberá tener un coste razonable.

Como hemos indicado anteriormente, los electrodos de zinc, magnesio y el aluminio, son los que mejor se ajustan a los parámetros antes mencionados.

Las ventajas de utilizar la protección mediante ánodos de sacrificio son las siguientes: (32)

- Los costes de la instalación no son elevados.
- No causa interferencia con las estructuras metálicas vecinas.
- Requiere menor especialización de los técnicos.
- Existe menor riesgo de sobreprotección.

Otro sistema de protección catódica es la de **corriente impresa**. La protección se confiere por medio de una fuente externa de corriente, usualmente un rectificador que suministra corriente continua a bajos voltajes. El terminal positivo de la fuente se conecta a un ánodo auxiliar situado a cierta distancia de la estructura a proteger, para facilitar el

reparto uniforme de la corriente de protección. El terminal negativo se conecta a la estructura. (32)

En el gráfico nº 16 podemos observar el esquema de protección por corriente impresa:

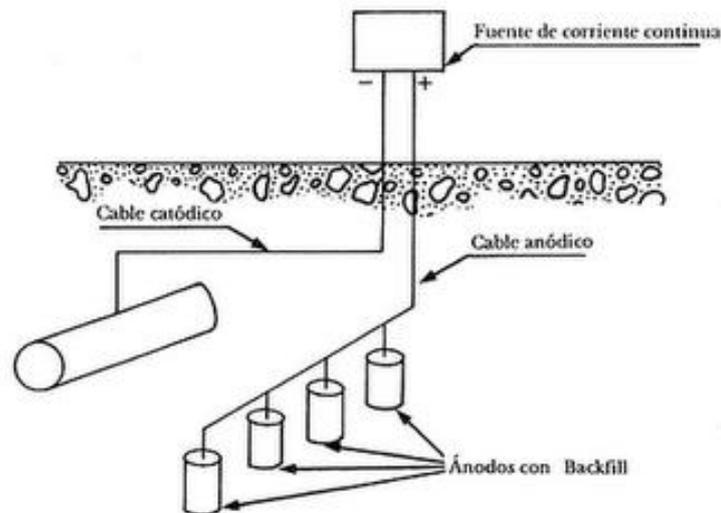


Gráfico nº 16 – Mecanismo de protección catódica con corriente impresa. Fuente: www.proteccioncatodica.com

Las ventajas de utilizar la protección mediante corriente impresa son las siguientes:
(32)

- Utilización de menor número de ánodos y de mayor duración.
- Posibilidad de alcanzar, sin grandes dificultades, el potencial e intensidad de corriente de protección en medios poco conductores.
- Fácil ajuste de potencial de protección frente a condiciones cambiantes del medio, particularmente en el caso de utilización de los sistemas automáticos.

Protección anódica.

Este tipo de protección es un método de lucha contra la corrosión relativamente nuevo, sugerido por primera vez por Edeleanu en 1954. La intensidad que circula por un electrodo metálico aumenta con el potencial de una manera exponencial, lo que significa que cuanto mayor sea el potencial al que se coloca la interfase metal/solución, mayor será su velocidad de corrosión. Existe un excepción a este comportamiento en los materiales que exhiben la transición activo-pasivo, sufriendo una drástica reducción en la

velocidad de corrosión al elevar su potencial por encima del potencial crítico de pasivación. (32)

La protección anódica es un procedimiento para controlar y limitar la corrosión metálica, en la que se fuerza el desarrollo de películas pasivables sobre el material a proteger. Se forma una capa superficial de óxidos metálicos que aísla al metal frente al medio agresivo en el que se encuentra. Evidentemente, esta capa de óxidos debe poseer ciertas características físicas y químicas para proteger al metal de forma efectiva.

La curva de polarización del material que debe ser protegido puede usarse para decidir si es más conveniente una polarización anódica o catódica. Si el sistema presenta una región pasiva claramente distinguible se puede proteger anódicamente. (33)

Para que un metal esté protegido su potencial debe desplazarse a valores positivos. Es imprescindible no exceder el potencial de transición entre las zonas pasiva y transpasiva o de descarga de oxígeno, por lo que normalmente se usa un potencióstato que hace a la vez de fuente de corriente.

Uno de los mayores atractivos de esta técnica de protección es que puede aplicarse en el control de la corrosión de tuberías, depósitos o reacciones de forma compleja, debido al gran poder de penetración de la corriente. Un ejemplo del uso de esta técnica es con aceros austeníticos de Cr-Ni en las plantas de enfriamiento de ácido sulfúrico, con protección anódica añadida para eliminar el ataque corrosivo. (30)

Comparando la técnica de protección catódica y anódica, podemos definir su idoneidad de utilización: (32)

- a) La protección catódica es un método más universal, pues es el indicado para agresividades débiles o moderadas, dentro de los cuales están incluidos los medios naturales, a los que están expuestos un elevado porcentaje de las estructuras. En medios más agresivos, las corrientes aumentan al hacerlo la agresividad.
- b) La protección anódica constituye la única técnica de protección capaz de aportar soluciones en medios de elevada corrosión, frecuentes en instalaciones industriales.

Inhibidores de corrosión.

Son sustancias que, añadidas a un medio corrosivo, reducen la velocidad de corrosión de los metales o aleaciones. Pueden aplicarse a todos los campos de la corrosión y son muchas las sustancias que pueden actuar como inhibidor aunque, en la práctica, el número de sustancias que se usan es muy limitado.

El modo de actuar de estas sustancias puede ser alguno de los siguientes: (32)

- a) Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal.
- b) Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que parece inapreciable.
- c) Formación, por convección, de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista.
- d) Modificación de las características corrosivas del medio, por formación de precipitados que lo separan del metal, o bien eliminando o desactivando el constituyente corrosivo del mismo.

Podemos clasificar los inhibidores, atendiendo a su mecanismo de actuación, en:
(33)

- Anódicos: Tienden a oponerse a la reacción anódica, conociéndose también como pasivantes. Algunos de ellos son oxidantes, como los cromatos, nitrito y molibdatos, mientras que otros requieren la presencia de oxígeno disuelto en el medio, como los fosfatos, benzoatos, silicatos y boratos.
- Catódicos: Tienden a oponerse a la reacción catódica. Un grupo de estos inhibidores lo constituyen aquellas sustancias que impiden o reducen la descarga de hidrógeno en medio ácido. Existe otro grupo que lo componen aquellos que bloquean las zonas catódicas por depósito de productos insolubles. Otro grupo lo forman aquellas sustancias que reaccionan con el oxígeno disuelto, como es el caso de los sulfitos.
- De adsorción: Son compuestos orgánicos polares, capaces de adsorberse molecularmente sobre la superficie del metal. Esta adsorción tiene lugar en las zonas catódicas, por lo que aumentan la sobretensión de descarga de hidrógeno. Pueden generar espumas, emulsiones o lodos por desprendimiento

de suciedad u óxidos, por lo que es recomendable la adición de agentes antiespumantes, antiemulgentes y dispersantes.

Tratamientos superficiales del hormigón.

Los tratamientos superficiales crean una barrera que impide la entrada de agentes agresivos. Mediante esta técnica se puede evitar la carbonatación o el ingreso de iones cloruro, agua u oxígeno en la red de poros del hormigón, disminuyendo la velocidad del proceso de corrosión.

Los revestimientos utilizados suelen ser a base de resinas acrílicas, silanos o siloxanos. También es común la utilización de técnicas compuestas formadas por un agente hidrófugo y pinturas acrílicas, formando, el conjunto, un elemento superficial estanco a los agentes agresivos.

Deben de poseer las siguientes propiedades: (18)

- Profundidad de penetración. Una mayor penetración por los capilares del hormigón, supondrá una mayor colmatación de los poros.
- Absorción de agua. Debe impedir la entrada de agua, por lo que debe comportarse como una barrera ante ésta.
- Permeabilidad al vapor de agua. Cuando el hormigón posea humedad en su interior, el revestimiento debe permitir la expulsión del vapor de agua.
- Penetración de agentes agresivos. El revestimiento debe impedir su entrada y no reaccionar químicamente con éstos.

Los compuestos más utilizados son: (18)

- Pinturas y sellantes. Son productos impermeabilizantes de protección que forman una película sobre la superficie del hormigón.
- Hidrófugos e impregnantes. Son productos que se aplican en la superficie del hormigón formando una película muy fina que se adhiere a ella sin cerrar los poros. Reducen la absorción de agua y de sales solubles, permitiendo la salida del vapor de agua del hormigón.
- Obturadores de poros. Penetran en los poros reaccionando con los componentes del hormigón, rellenando poros y fisuras.

- Revestimientos gruesos. Se emplean cuando además de necesitarse una protección química se precisa una protección mecánica. Se pueden aplicar manualmente o mediante gunitado. Son muy apropiados cuando existen desprendimientos de los recubrimientos de hormigón.

En este tipo de técnicas es muy importante la limpieza correcta de la superficie a tratar y la calidad de la mano de obra que aplica la solución, para que la formación de la barrera contra los agentes externos perjudiciales sea efectiva.



Foto nº 8 – Fases reparación de pilar con mortero. Fuente: www.construccioneslasplamas.es

Armaduras de acero galvanizado.

Son armaduras que han sido sometidas a un tratamiento de inmersión en un baño de zinc fundido a 450° C. El zinc proporciona protección, creando una barrera que aísla al



acero del medio agresivo. También protege catódicamente al actuar como ánodo de sacrificio de las pilas de corrosión que puedan formarse.

Este tipo de armaduras presenta algunos inconvenientes: (15)

- Menor adherencia que las armaduras de acero sin galvanizar, debido a la naturaleza de los productos de zinc generados.
- Durante los procesos de mecanizado y puesta en obra de las armaduras, existe posibilidad de pérdida de la protección.
- Con altas concentraciones de cloruros, el riesgo de corrosión por picaduras aumenta como consecuencia de la no existencia de una capa pasiva.

Armaduras de acero inoxidable.

Son aleaciones de hierro, cromo, carbono y otros elementos. El componente que confiere al acero su carácter anticorrosivo es su contenido en cromo, que es superior al 10,5%. Debido a este componente, se forma una película protectora de óxido de cromo. De sufrir algún daño puntual, esta capa pasivante se autorregenera.

Un importante inconveniente es el alto coste de este tipo de armaduras con respecto a las armaduras de acero tradicional, por lo que son una buena alternativa para su colocación en zonas puntuales de la estructura que puedan estar más expuestas al ataque de agentes agresivos que inicien el proceso de oxidación.

Armaduras compuestas o de materiales no férricos.

Este grupo lo constituyen las barras realizadas con acero ordinario revestido de acero inoxidable, barras revestidas con resinas epoxídicas, acero microcomposite, aleaciones especiales y materiales no férricos, como son las fibras de carbono o de poliéster.



4. Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión.

4.1 Generalidades.

Hasta hace menos de 40 años, la inspección visual y las determinaciones gravimétricas, consistentes en la medición de las pérdidas de peso, eran las únicas herramientas utilizadas para medir la corrosión. Mediante ensayos destructivos, previa extracción de muestras o realización de catas, se podía determinar si el proceso de corrosión se estaba produciendo.

La mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, es decir, su desarrollo implica transferencia de carga. El desarrollo de métodos electroquímicos permitió la detección precoz de la rotura de la pasividad de las armaduras y la adopción de medidas preventivas. Midiendo las variables eléctricas, es posible determinar las velocidades de corrosión y otros parámetros importantes.

Un gran avance tecnológico en este campo radica en el hecho de poder hacer ensayos no destructivos e “in situ”. Como podremos ver a lo largo del presente trabajo, es posible la determinación de velocidades de corrosión, mediante combinación de técnicas electroquímicas, sin la necesidad de tener que proceder a la polarización de las muestras, lo que supondría la pérdida de material al formarse los productos de corrosión, y el ensayo de armaduras embebidas en mortero u hormigón, sin la necesidad de tener que propiciar la reacción de oxidación, que supondría dañar permanentemente la armadura.

Dentro de las técnicas electroquímicas, podemos obtener dos tipos de resultados:

Datos cualitativos: Nos aportan información sobre las cualidades del sistema que estamos ensayando. Busca la explicación de los diferentes aspectos de un comportamiento. Responde a las preguntas de por qué y el cómo.

Datos cuantitativos: Permite examinar los datos de manera numérica, apoyándose frecuentemente en la estadística, buscando modelos numéricos. Responde a las preguntas de cuál, dónde o cuándo.



Técnicas cualitativas.

El método más utilizado es la medida del potencial del sistema a circuito abierto. En combinación con el pH del medio, el potencial de corrosión nos puede orientar sobre los estado activos o pasivos de la estructura.

No obstante, la variación de los potenciales de corrosión es muy amplia en función del grado de humectación de la red de poros del mortero u hormigón, pudiendo inducir a graves errores en la interpretación de los datos obtenidos. Este tipo de ensayos nos dan información del estado del proceso de corrosión pero es necesario la realización de ensayos cuantitativos que nos ayuden a obtener mayor información. (18)

4.2 Técnicas electroquímicas cuantitativas.

Cualquier material metálico sumergido en un medio corrosivo tiene un potencial característico en ausencia de influencias externas, que se conoce como potencial de reposo o de corriente cero (OCP). Externamente se puede actuar sobre el elemento imponiéndole un potencial y registrando la intensidad de corriente que circula por el sistema. Si restamos al potencial aplicado al OCP, obtenemos la medida de la modificación impuesta, lo que se conoce como polarización, y a la relación que se establece entre el potencial e intensidad, como curva de polarización. (31)

Existen dos métodos para la determinación de las velocidades de corrosión, **método de intersección** y el de **resistencia a la polarización**. En ambos métodos se emplea la técnica de la **voltametría cíclica**, que consiste en aplicar al electrodo un proceso de carga y descarga, normalmente con un mínimo de dos ciclos, comprobándose la respuesta del potencial en función de la intensidad de carga transmitida.

Para la realización del ensayo de voltametría cíclica es necesario trabajar con tres electrodo:

- Electrodo de trabajo: Es el elemento que queremos ensayar, por lo que propiciaremos su proceso de oxidación. Su nivel de Fermi estará por encima del nivel del contraelectrodo para que la retirada de electrones tenga lugar. Es

necesario que el electrodo sea rotatorio para eliminar las burbujas de aire que puedan existir en la superficie, eliminar los productos de corrosión generados que pueden interferir en los resultados y provocar el movimiento de la disolución para que, por convección, el oxígeno pueda penetrar hasta la zona que se está polarizando.

- Contraelectrodo: Su función es propiciar la reacción redox. Debe tener un nivel de Fermi por debajo del nivel del electrodo de trabajo. Suelen utilizarse materiales nobles, como el platino, o no polarizables, como el acero inoxidable.
- Electrodo de referencia: Son elementos no polarizables que mantienen un potencial eléctrico constante independientemente de la naturaleza de la disolución. Se suelen utilizar electrodo de hidrógeno o calomelanos (conductor metálico de Ag embebido en una disolución de haluro soluble de Ag y KCl).

En la gráfica nº 17 podemos observar el doble ciclo de carga-descarga aplicado al electrodo:

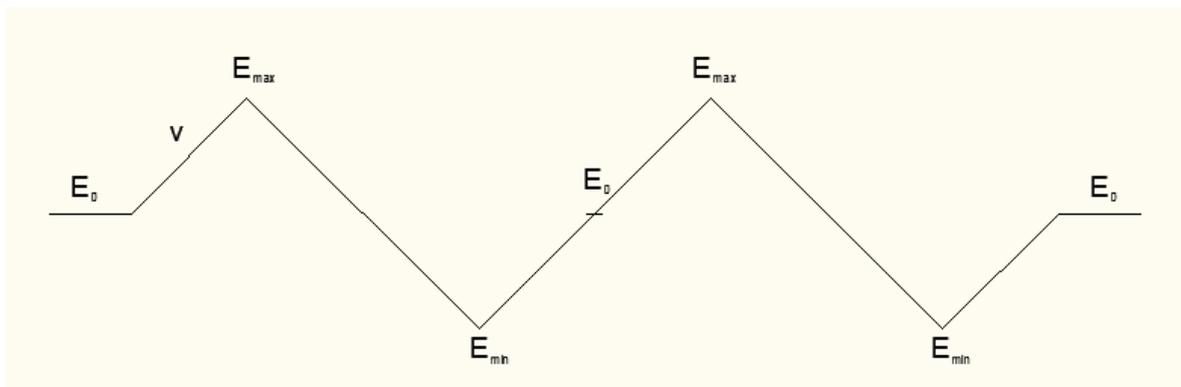


Gráfico nº 17 – Fase de carga y descarga de electrodo en ensayo de voltametría cíclica. Fuente: propia

Donde E_0 (v) es el potencial inicial, E_{max} (v) es el potencial máximo aplicado y E_{min} (v) es el potencial mínimo aplicado.

Las curvas de polarización nos aportan más información, por ejemplo, si se trata o no de materiales pasivables, ya que la forma de sus curvas es característica, el riesgo de ataque por picaduras, a través de la existencia de potenciales de ruptura, o el efecto de factores múltiples de corrosión a través de la modificación de las curvas. (18)

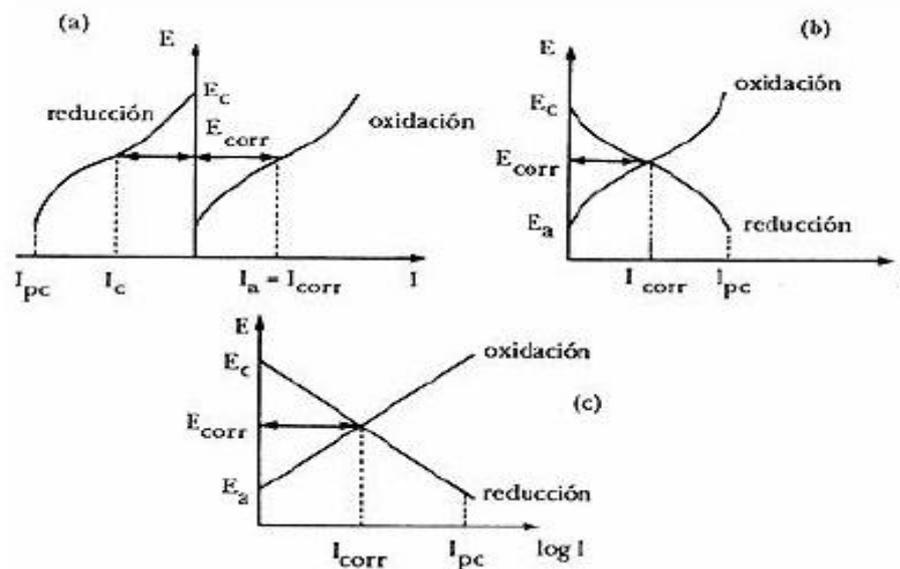
Como principales ventajas de este tipo de técnicas podemos enumerar: (31)

- Tienen una gran sensibilidad.

- Nos permiten conocer la velocidad instantánea de corrosión, al tratarse de métodos diferenciales.
- Se reduce en gran medida los tiempos de ensayos, en comparación con los métodos gravimétricos.
- No es necesario modificar las condiciones del medio (pH, temperatura, concentración de iones, etc...) para poder obtener datos.

Desde el punto de vista cinético, en un sistema donde tiene lugar la oxidación, existe un balance equilibrado entre las reacciones anódicas y las catódicas, dando lugar al potencial de equilibrio de la reacción. El fenómeno de la polarización es el desplazamiento del potencial de equilibrio. Una forma de representar esta reacción de polarización de un metal, es el diagrama de Evans, en el que se relaciona la intensidad de corriente con el potencial aplicado, o el de Tafel, cuando se representa el logaritmo de la intensidad con el potencial.

En el dibujo nº 4 se puede observar el proceso de realización de un diagrama de Evans:



Dibujo nº 4 – Polarización de materiales. Diagrama de Evans. Fuente: Corrosión de armaduras embebidas en hormigón carbonatado. Materiales de Construcción. Nº 181, pág. 50. (1981)

La base electroquímica del método establece que la barrera de energía que debe vencerse en la transferencia de carga es afectada por el campo eléctrico y, aplicando la

teoría de la cinética electroquímica, que las densidades de corriente de los procesos parciales responden a las siguientes expresiones: (32)

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp(\alpha nF/RT \times \eta) \quad [14]$$

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp(-\beta nF/RT \times \eta) \quad [15]$$

Donde i_a es la intensidad del proceso anódico, i_c es la intensidad del proceso catódico, T es la temperatura absoluta, R es la constantes de los gases perfectos, F es el Faraday (96.500 culombios), η es la polarización aplicada, n es el cambio de valencia en el proceso redox, α y β son los coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa eléctrica y i_{corr} es la intensidad de corriente buscada.

La electroneutralidad de la materia impone a todos los sistemas que, en ausencia de perturbaciones externas, se corroan a su potencial de corrosión libre (E_{corr}). La exigencia de una estricta equivalencia entre las intensidades de los procesos anódicos y catódicos parciales, implica que se deba cumplir la siguiente expresión:

$$i_{\text{total}} = i_a + i_c \quad [16]$$

Cuando se rompe el equilibrio, imponiendo una polarización al electrodo, se aprecia una corriente externa, que responde a la siguiente expresión:

$$i_{\text{total}} = i_a + i_c = i_{\text{corr}} [\exp(\alpha nF/RT \times \eta) - \exp(-\beta nF/RT \times \eta)] \quad [17]$$

Partiendo de esta ecuación se consigue, a través de dos casos límite, que corresponde con el método de las rectas de Tafel, o método de intersección, y el método de resistencia a la polarización, una estimación de i_{corr} y, por consiguiente, de la velocidad de corrosión. (32)

Método de intersección o de rectas Tafel

La técnica consiste en la polarización en un campo amplio de potenciales, obteniendo las curvas de polarización del sistema.

Julius Tafel descubrió, en 1905, que la variación de potencial es una función logarítmica de la densidad de corriente, respondiendo a la siguiente expresión: (18)

$$\eta = a - b \log i \quad [18]$$

Donde η es la polarización aplicada, i es la intensidad de corriente y a y b son dos constantes. Representando las curvas de polarización en coordenadas logarítmicas y extrapolando su parte recta hasta E_{corr} podemos determinar la i_{corr} por este método.

En la gráfica nº 18 podemos observar la gráfica del ensayo de voltametría con una amplitud grande de potenciales aplicados. En el ensayo se ha producido la polarización de la probeta, siendo el proceso no reversible. Al desarrollarse productos de corrosión y al estar el electrodo embebido en disolución, donde tienen lugar más reacciones paralelas a las de corrosión, las gráficas en las reacciones farádicas no tienen una forma homogénea.

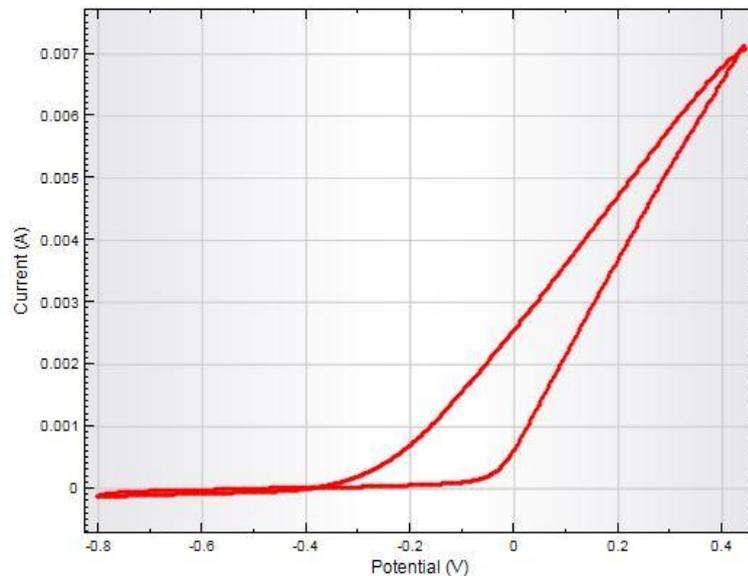


Gráfico nº 18 – Voltametría cíclica en proceso farádico. Fuente: Propia.

Este método presenta una desventaja al tener que utilizar un rango amplio de potencial, llegando a producir la polarización del electrodo. No es aplicable en probetas embebidas en mortero u hormigón o en medidas “in situ” de estructuras, al producirse la transformación de una parte del metal en productos de corrosión. Es muy utilizada en ensayos donde la pérdida de masa del electrodo no sea ningún problema.

En la gráfica nº 19 podemos observar un ejemplo de determinación de la i_{corr} mediante el método Tafel:

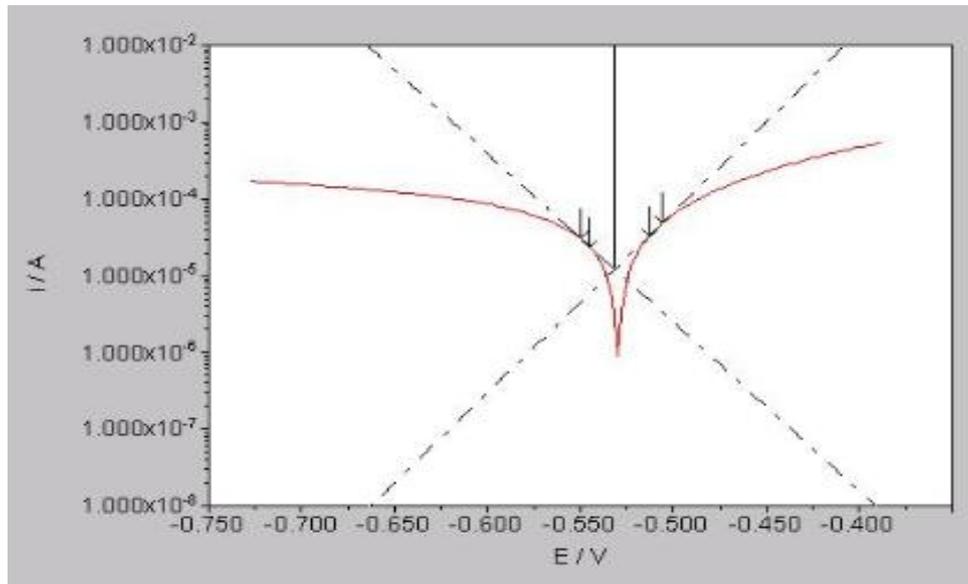


Gráfico nº 19 – Diagrama Tafel. Fuente: Propia.

Método de la resistencia de polarización.

Este método, ideado por Stern y Geary en 1957, se basa en la teoría de que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un entorno muy próximo de E_{corr} y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

Aplicando una pequeña carga eléctrica, se puede medir la variación de la intensidad (Δi) correspondiente, obteniéndose el valor de la resistencia a la polarización (R_p) con el cociente entre la variación de potencial (ΔE) y la variación de intensidad: (32)

$$R_p = \Delta E / \Delta i \quad [20]$$

Diversos estudios (21 - 32) han determinado que polarizando el electrodo en valores de potencial de 10 mV a un lado y otro del OCP (potencial de corriente cero), el proceso es aún reversible, no produciéndose la polarización definitiva de la probeta. Como veremos en la parte experimental, no llegamos a polarizar la probeta, con lo que podemos realizar ensayos no destructivos en armaduras embebidas en mortero u hormigón.

Obtenemos, por lo tanto, un proceso óhmico y farádico, también llamado **ciclo de histéresis**, donde la tendencia del material es a conservar sus propiedades cuando el estímulo termina.

En la gráfica nº 20 se establece este ciclo de histéresis en una probeta con polarización reversible. Podemos observar dos líneas paralelas con pendiente constante, correspondientes a la fase óhmica donde se cumple la Ley de Ohm, y dos curvas, que corresponden a la fase farádica en la que el electrodo se está oxidando o reduciendo (rama anódica y catódica).

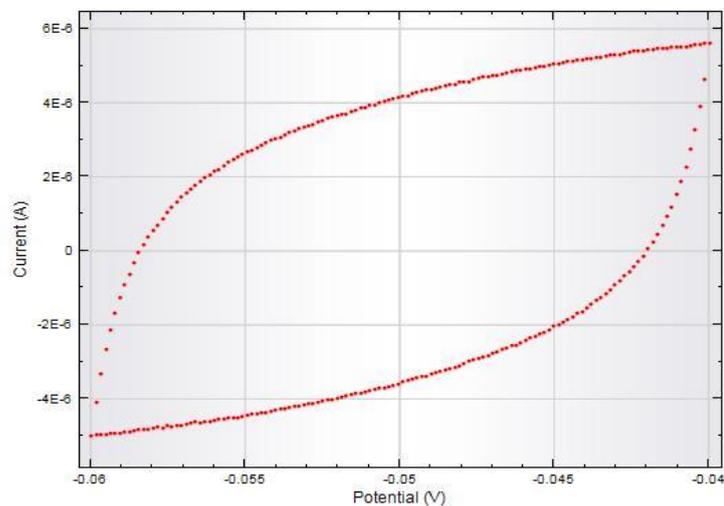


Gráfico nº 20 – Voltametría cíclica en proceso de histéresis. Fuente: Propia.

En este tipo de reacciones, la distancia entre la líneas paralelas nos indica la intensidad de corriente empleada en el proceso. Esta intensidad responde a la siguiente expresión:

$$i = C \times V_p \quad [18]$$

Donde C es la capacitancia de la doble capa eléctrica del electrodo y V_p es la velocidad en la aplicación del potencial.

Espectroscopía de impedancia.

Se trata de una técnica cuantitativa de corriente alterna que comenzó a aplicarse en los años 70, permitiendo cubrir un rango de frecuencias muy amplio. Se basa en la aplicación de una perturbación sinusoidal de pequeña amplitud sobre el potencial del electrodo de trabajo. Es una técnica no destructiva cuando se trabaja en condiciones de equilibrio, muy sensible a pequeños cambios en el sistema, permitiendo la caracterización de sus propiedades.

A cada frecuencia aplicada se recoge una respuesta de corriente de onda sinusoidal, diferente al aplicado. Al conocerse el potencial aplicado y la respuesta de corriente del sistema, se puede determinar la impedancia que presenta.

Si aplicamos una onda de tipo sinusoidal, como la representada en el gráfico nº 21, en un sistema electroquímico, el potencial responde a la siguiente expresión:

$$V = E_0 \text{ sen } (\omega \times t) \quad [19]$$

Donde E_0 es la amplitud máxima, ω es la velocidad angular y t es el tiempo.

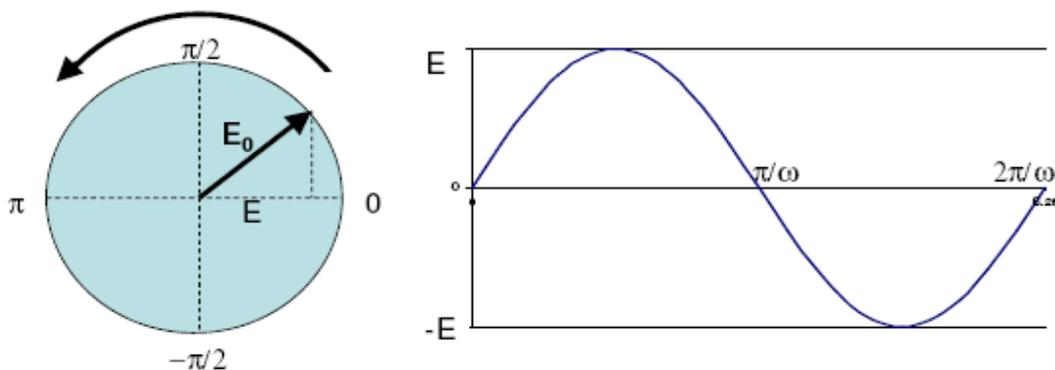


Gráfico nº 21 – Onda sinusoidal. Fuente: Apuntes asignatura “Análisis de procesos de corrosión”. Máster en Tecnología de la Edificación.

Del mismo modo, la intensidad de corriente, representada en el gráfico nº 22, que atraviesa el sistema se relaciona con el potencial a través de la siguiente expresión: (27)

$$i = I \text{ sen } (\omega t + \Phi) \quad [20]$$

Donde Φ es el desfase.

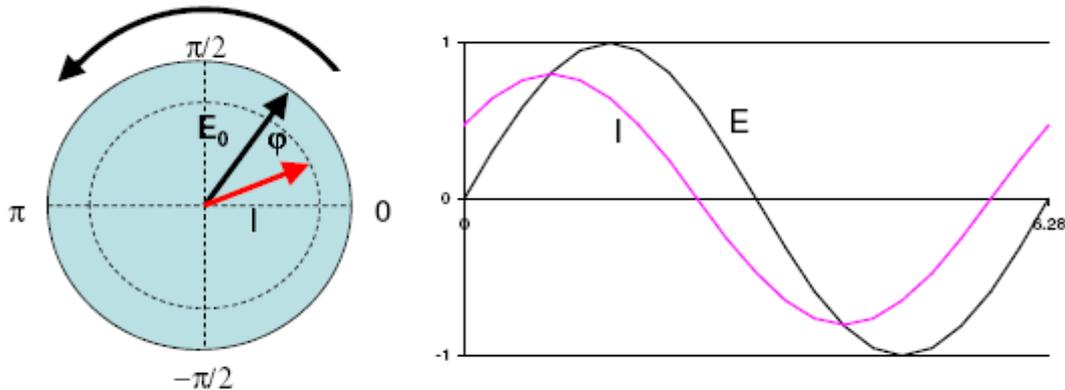


Gráfico nº 22 – Representación onda potencial e intensidad. Fuente: Apuntes asignatura “Análisis de procesos de corrosión”. Máster en Tecnología de la Edificación.

Al cumplirse la Ley de Ohm, tenemos:

$$i = E_0 / R \text{ sen} (\omega t) \quad [21]$$

La respuesta a un potencial, en un circuito simple con resistencia pura R, puede ser descrita por la ley de Ohm. En impedancia, corresponde a una situación donde el ángulo de fase es igual a cero ($\Phi = 0$). Desarrollando la expresión obtenemos que:

$$I = E_0 / R$$

Al variar la frecuencia de una señal sinusoidal, la corriente circula por la interfase. Análogamente a un circuito eléctrico, el flujo de corriente pasa a través de los diferentes componentes obteniéndose una respuesta en impedancia (Z), que se define como la oposición al paso de la señal eléctrica. Siguiendo con la analogía con un circuito de corriente continua, donde la resistencia (R) es igual al cociente entre el potencial y la intensidad, obtenemos la siguiente expresión para corriente alterna: (34)

$$Z = E / I \quad [22]$$

Donde el potencial (E) y la intensidad (I) estarán en función de la frecuencia. La impedancia (Z) depende de la frecuencia que sea aplicada. Un listado de este parámetro a diferentes frecuencias, constituye el espectro de impedancia.

Una vez aplicada la técnica, la representación gráfica de los resultados obtenidos nos aporta información sobre el comportamiento del sistema. La impedancia (Z) se puede representar en función de su componente real e imaginaria. Como podemos ver en el gráfico nº 23:

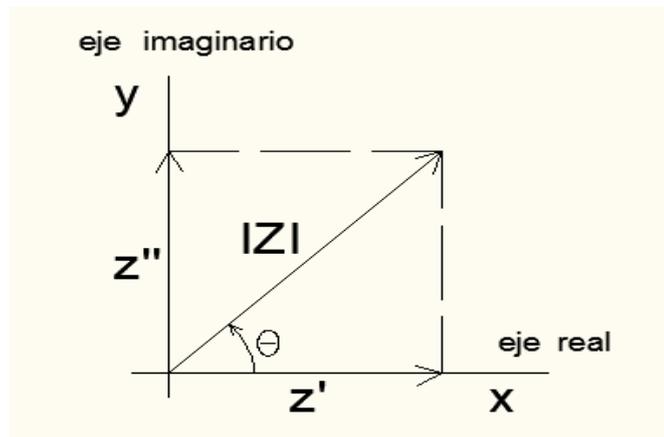


Gráfico nº 23 – Descomposición vectorial de la impedancia. Fuente: Propia.

Podemos descomponer los componentes del vector y el ángulo según las siguientes expresiones:

$$\Theta = \tan^{-1} (Z' / Z'') \quad [22]$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad [23]$$

En la gráfica nº 24, diagrama Nyquist, tenemos la representación de la componente real (Z') e imaginaria ($-Z''$), multiplicada por -1, de la impedancia (Z):

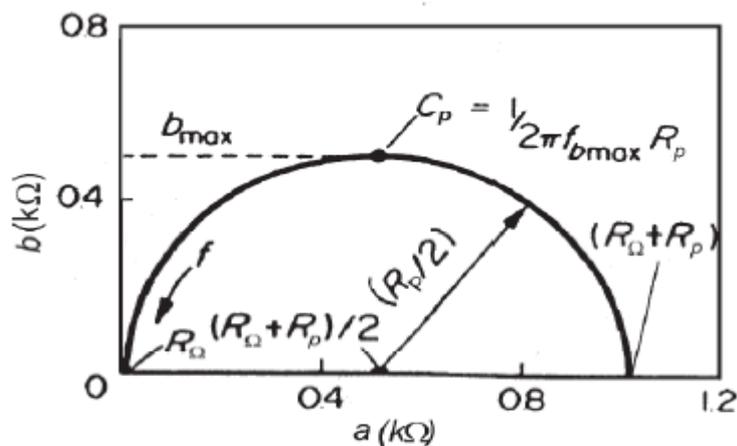


Gráfico nº 24 – Diagrama Nyquist. Fuente: www.bibliotecadeciencia.com

La curva nos aporta información sobre la parte cinética de la reacción, obteniendo los valores de resistencia de la disolución y del electrodo durante el proceso de transferencia de carga. Siendo R_{Ω} la resistencia óhmica de la disolución y R_p es la resistencia de los electrodos. Es el sistema más utilizado.

En la gráfica nº 25 tenemos la representación del logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (Φ) en función del logaritmo de la frecuencia.

También nos aporta información sobre la resistencia del sistema al paso de la corriente. Se obtienen la representación del comportamiento en función de la frecuencia.

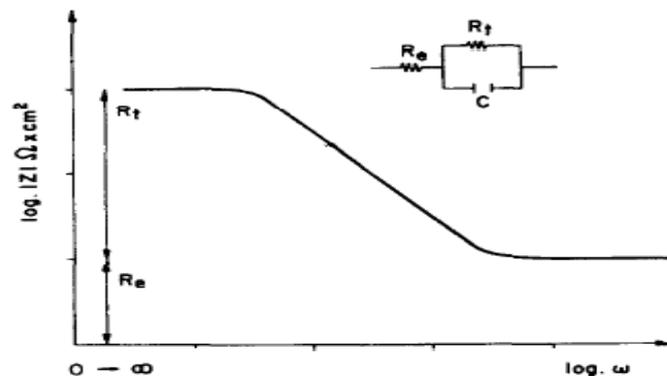


Gráfico nº 25 – Diagrama Bode para un circuito en serie. Fuente: “Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site”. Construction and building materials. Volumen 10, nº 5, pág. 319. (1996)

A la hora de modelizar el espectro de impedancia de un sistema farádico, se busca reproducir el sistema químico a través de un sistema físico mediante circuitos. Por este motivo, se busca el circuito equivalente más simple que reproduzca el comportamiento de la disolución (sistema). Trabajando con dos electrodos, en el gráfico nº 26 se observa el esquema de circuito equivalente:

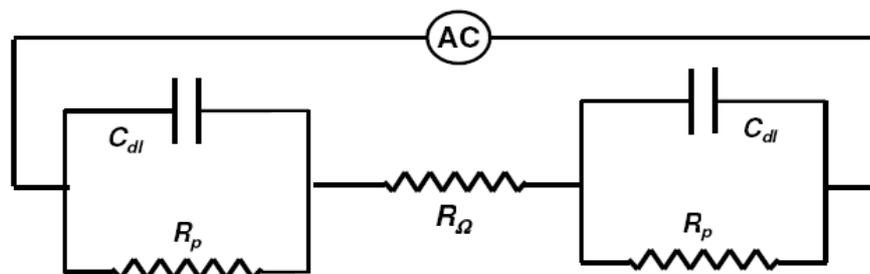


Gráfico nº 26 – Circuito equivalente proceso farádico. Fuente: Apuntes asignatura “Análisis de procesos de corrosión”. Máster en Tecnología de la Edificación.

Donde C_{dl} es la doble capa eléctrica (capacitancia), R_{Ω} es la resistencia óhmica de la disolución y R_p es la resistencia de los electrodos a la transferencia de carga.

El modelo simple anterior no siempre presenta resultados satisfactorios, por lo que es necesario introducir una impedancia de Warburg. Este elemento tiene presente las limitaciones cinéticas de las reacciones redox. En los modelos más simples tiene en cuenta la difusión hacia el electrodo, mientras que en los más complejos, también la adsorción de reactivos en la superficie, la velocidad de transferencia electrónica y su reversibilidad.

Esta impedancia funciona como un circuito en serie compuesto por una resistencia y un condensador. En el gráfico nº 27 podemos observar un circuito simple con impedancia de Warburg:

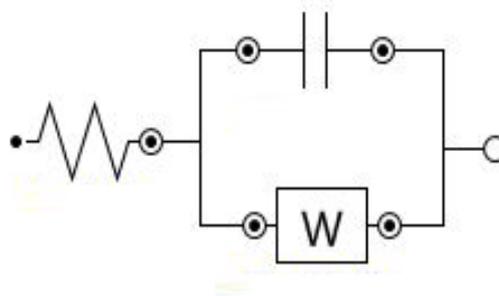


Gráfico nº 27 – Circuito simple con impedancia de Warburg. Fuente: Propia.

Al igual que la técnica de voltametría cíclica, se trabaja con tres electrodos: el de trabajo, contraelectrodo y referencia. Al no provocar la reacción redox en el sistema, no se utiliza un electrodo de trabajo giratorio.

La principal desventaja de esta técnica la podemos encontrar en el tiempo necesario para el análisis e interpretación de los datos obtenidos. Como hemos comentado, es necesario ajustar los datos y gráficas a un circuito equivalente que reproduzca las condiciones del sistema. Muchas veces los datos obtenidos tras el ajuste, no son del todo correctos.



5. Fase experimental.

5.1 Materiales y técnicas empleadas.

En la fase experimental se realizan dos métodos de ensayos diferentes:

- A. Electrodo embebido en diluciones con inhibidor.
- B. Armadura en probeta de mortero embebida en disolución con inhibidor.

La finalidad del primer método empleado es provocar la polarización del electrodo para poder determinar la velocidad de corrosión y establecer los parámetros de actuación de los inhibidores. Se trata, por lo tanto, de un ensayo destructivo.

Con el segundo método empleado se persigue la obtención de los mismos parámetros anteriores pero realizando ensayos no destructivos. Como se verá, empleando conjuntamente las dos técnicas electroquímicas, es posible la determinación de la velocidad de corrosión de las armaduras situadas en el interior de las probetas, sin necesidad de tener que polarizar irreversiblemente las armaduras.

Se emplearán dos técnicas diferentes para determinar la velocidad de corrosión: **voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia.**

Los electrodos estarán embebidos en una disolución de NaCl (0,1M). Se realizan disoluciones de 0,5 l de volumen añadiendo 2,922 gr. de NaCl y agua destilada. Se utiliza una balanza electrónica marca Mettler modelo PG1003-S con tres decimales y un mezclador que funciona con agitadores imantados.

Una vez diluido, se añade uno de los siguientes inhibidores:

- Ácido Aminobenzoico ($C_7 H_7 NO_2$)
- Ácido Sebácico ($C_{10} H_{18} O_4$)
- Ácido Aminoundecanoico ($C_{11} H_{23} NO_2$)

La proporción de inhibidor es del 7‰, cantidad recomendada por los fabricantes. Como se ha comentado, el volumen de las disoluciones creadas para los ensayos es de 0,5 l, por lo que la cantidad de inhibidor en cada disolución será de 3,5 gr.

Las disoluciones se ajustan a cuatro pH's: 7, 9, 11 y 13. Se seleccionan éstos al estar en el rango de pH's donde se puede encontrar el hormigón.

Al ser el pH inicial de las disoluciones menor de 7, se ajustan a valores mayores de pH con NaOH. Las medidas de pH se realizan con un pH-metro marca Mettler, modelo Toledo.

En las siguientes fotos podemos ver algunas fases de la fabricación de las disoluciones:

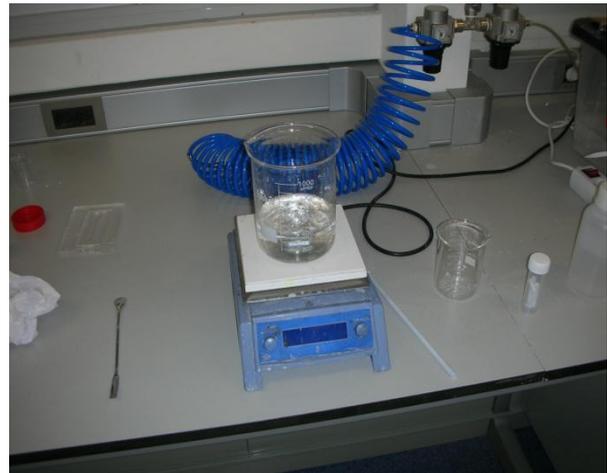
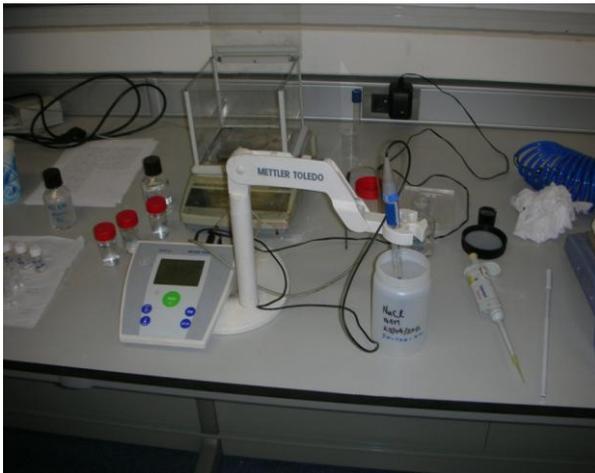


Foto nº 9 – Diversas fases de la preparación y ajuste de disoluciones. Fuente: Propia.

Se emplean los electrodos y las probetas realizadas por Jose Manuel Gandía Romero, para el desarrollo de la fase experimental de su Tesis Doctoral.

Fabricación de electrodos

Se emplean barras de acero B500 SD de diámetro 10 mm. La metodología de fabricación es la siguiente:

- 1) Mecanizado lateral de la barra para la eliminación de la corruga. Comprobación de los diámetros para la obtención de una sección constante.
- 2) Colocación de un casquillo roscado en la base de la barra para permitir su colocación en el medidor del electrodo de trabajo.
- 3) Colocación de los electrodos en el interior de los recipientes donde se revestirán de resina.
- 4) Vertido de la resina epoxi de protección. Material de la marca RS, con número de referencia 199-1468. Este material es inerte a los procesos de corrosión y no altera las características de la barra.
- 5) Secado en estufa hasta solidificación de la envoltente de resina.
- 6) Retirada del encofrado de plástico y pulido del extremo superior del electrodo, eliminando cualquier tipo de irregularidad. Marcaje lateral de los electrodos para su identificación.

A continuación, podemos ver algunas fotos del proceso de fabricación:



Foto nº 10 – Diversas fases de la fabricación de los electrodos. Fuente: Jose Manuel Gandía Romero.

Se utilizan cuatro electrodos de trabajo numerados: 1, 2, 4 y 5. Las dimensiones son las siguientes:

ELECTRODO	DIÁMETRO (cm)	SUPERFICIE (cm ²)
1sd	0,470	0,173
2sd	0,470	0,173
4sd	0,460	0,166
5sd	0,455	0,163

Fabricación de probetas

Se utilizan barras de diámetro 10 mm. de acero B500 SD y mortero normalizado según establece la norma UNE EN 196-1:2005 (Métodos de ensayo de cementos).

Podemos ver algunas fotos del proceso de fabricación:

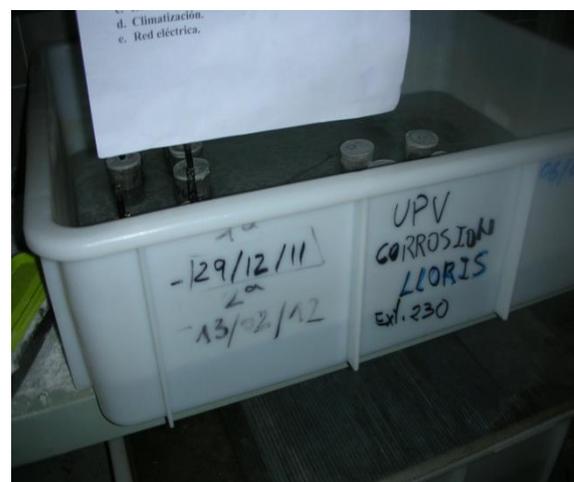


Foto nº 11 – Diversas fases de la fabricación de las probetas. Fuente: Jose Manuel Gandía Romero.

La metodología de fabricación es la siguiente:

- 1) Empleo de componentes y metodología de fabricación del mortero siguiendo las indicaciones de la UNE EN 196-1:2005 (Métodos de ensayo de cementos).
- 2) Colocación del mortero y la armadura en un recipiente cilíndrico de 10 cm. de altura y diámetro 5 cm. La armadura se coloca centrada, separada de la parte inferior la misma distancia que de los laterales.
- 3) Retirada del recipiente de encofrado y colocación en recinto saturado de humedad durante 28 días.
- 4) Para evitar la oxidación de la parte vista de la barra, se coloca cinta aislante en la parte exterior de la barra, dejando 1 cm. libre para la conexión de las pinzas de ensayo, y se vierte parafina en la unión de la barra con la probeta.
- 5) Conservación en recinto a temperatura constantes de 25°C.

Finalmente, los electrodos y las probetas, ya preparadas para los ensayos, los podemos ver en las fotos siguientes:



Foto nº 12 – Electrodo y probetas preparadas para los ensayos. Fuente: propia.

Para la realización de las técnicas de ensayos se utiliza el equipo Autolab PGSTAT 302, con el que se puede variar el potencial de circulación y emitir ondas sinusoidales a diferentes frecuencias.

Para la realización de los ensayos y el análisis posterior de los resultados, se utilizan los siguientes programas:

- FRA 4.9.006 (frequency response analyser): Se utiliza para la realización de la espectroscopía de impedancia.
- GPES 4.9.006 (general purpose electrochemical system): Con este programa se realizan las voltametrías. También se emplea para la realización del método de las rectas de Tafel.
- Nova 1.8: Utilizado para la interpretación de resultados y ajuste de gráficas.

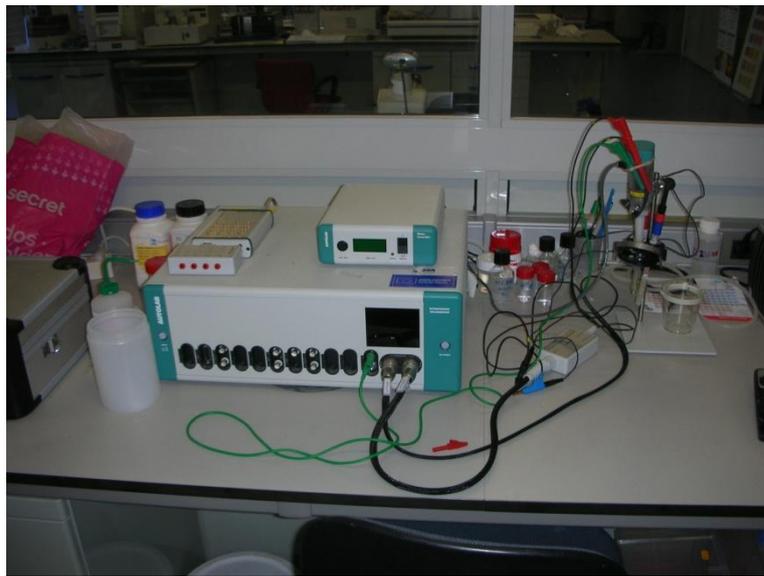


Foto nº 13 – Equipo utilizado para los ensayos. Fuente: propia.

Ensayos sobre electrodos.

El ensayo de voltametría cíclica se realizará en los cuatro electrodos y para disoluciones a pH 7, 9, 11 y 13. Una vez obtenidos los resultados se determinará, por el método de las rectas de Tafel, los valores de intensidad de corrosión, resistencia a la polarización y velocidad de corrosión.

El ensayo de espectroscopía de impedancia se realizará en tres electrodos (1, 2 y 5) y para disoluciones de pH 9, 11 y 13. Una vez obtenidos los resultados se ajustarán los datos de una disolución con sus tres pH's, mediante un circuito equivalente tipo Ramless. Un vez realizado el ajuste se obtendrán las velocidades de corrosión, con el fin de poder compararlos con los resultados obtenidos en las voltametrías cíclicas.

La colocación del instrumental para la realización de la espectroscopía de impedancia y la voltametría cíclica es la siguiente:

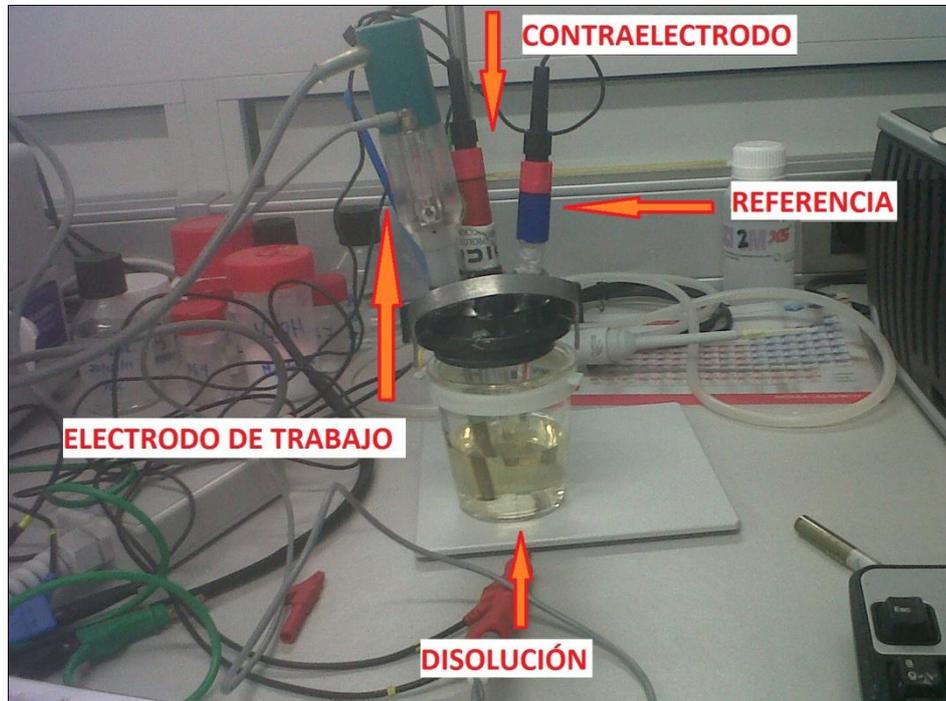


Foto nº 14 – Colocación instrumental en ensayo con electrodos en disolución. Fuente: propia.

Se establecen los siguientes parámetros:

- Se utiliza un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomelanos.
- En la voltametría se utiliza un electrodo de trabajo rotatorio. Se aplica un rotación de 1.500 r.p.m. En los ensayos de espectroscopía no se rotará el electrodo.
- En el ensayo de voltametría, la variación de potencial se realizará a 0,01 V/s. En función del OCP de la disolución sin inhibidor, el barrido de potencial se establece en el rango de -0,80 V a +0,40 V.
- El ensayo de espectroscopía se realiza con frecuencias entre 900.000 Hz. a 0,10 Hz. La amplitud es de 0,01 V y el número de frecuencia emitidas se fija en 50.
- Antes del inicio de cada ensayo se mide el pH de la disolución, ajustándolo de ser necesario.

- La temperatura de la sala es de 25°C. Se mide la temperatura de las disoluciones y están a la misma temperatura, por lo que no es necesario termostatar.
- Después de cada ensayo, al hacerse polarizado el extremo del electrodo, se eliminan los productos de corrosión con lija de gramaje pequeño.
- Se realizarán dos escaneos (barridos) de cada ensayo, utilizando el resultados del segundo escaneo para el análisis de resultados.

Ensayos sobre probetas.

En primer lugar se aplicará la técnica de espectroscopía de impedancia para poder establecer el OCP del sistema. Una vez obtenido, se realizará una voltametría cíclica con un barrido de 0,010 V (10 mV) para poder determinar, sin llegar a polarizar irreversiblemente la probeta, la velocidad de corrosión. Una vez obtenidos los resultados, por el método de la rectas de Tafel, se obtendrá la intensidad de corrosión, resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión.

La colocación del instrumental para la realización de la espectroscopía de impedancia y la voltametría cíclica es la siguiente:

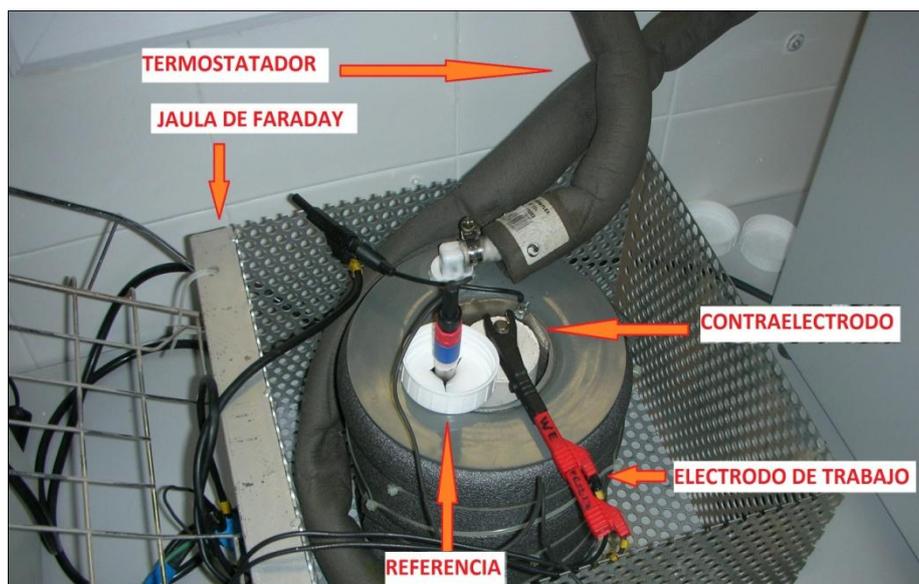


Foto nº 15 – Colocación instrumental en ensayos de probetas. Fuente: propia.

Podemos observar la colocación de todos los equipos en la siguiente foto:

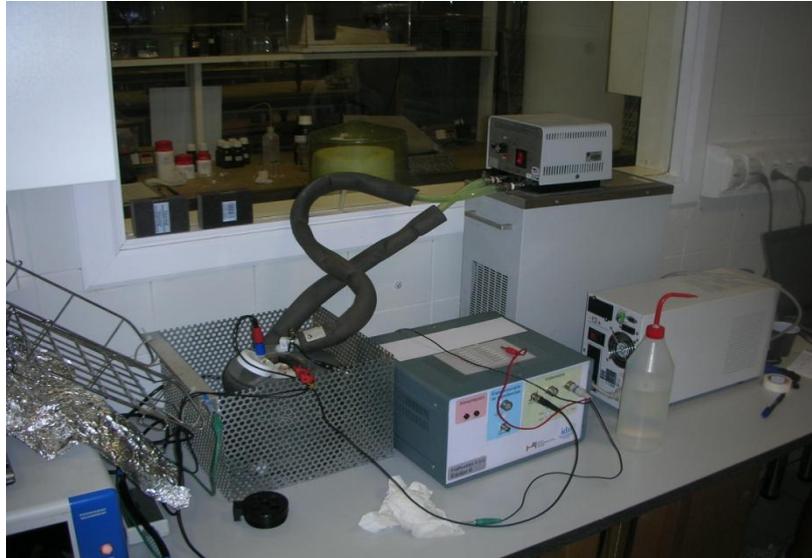


Foto nº 16 – Equipos montados para ensayos de probetas. Fuente: propia.

Se establecen los siguientes parámetros:

- Se utiliza un contraelectrodo de acero inoxidable y un electrodo de referencia de calomelanos.
- El electrodo de trabajo no es rotatorio.
- Las disoluciones tienen que estar a 25°C por lo que se utiliza un termostador que hace circular líquido refrigerante por el interior del recipiente de ensayo. Se comprueba, antes de cada ensayo, la temperatura de la disolución. Equipo utilizado marca Poliscience modelo 9101.
- Las probetas se dejan embebidas en la disolución un mínimo de 24 horas. Se comprueba, en el momento de hacer los ensayos, que el pH de la disolución que no ha penetrado en la probeta es inferior al inicial. Las disoluciones están en contacto con el CO₂ del aire, por lo que se ha producido su carbonatación. Al tratarse de reproducir las condiciones ambientales de un ataque de corrosión en exterior, no se impide el acceso del CO₂, aceptándose la reducción del pH de la disolución. Como se verá, no es factor significativo, ya que el pH del mortero es superior a 13, no afectándole, inicialmente, el pH de la disolución.
- Al existir interferencias electromagnéticas en la sala de ensayo, se procede a la colocación del recipiente de ensayo dentro de una jaula de Faraday.

- Se utiliza un equipo SAI para eliminar las interferencias producidas por la corriente directa de la red.
- Se realizarán dos escaneos (barridos) de cada ensayo. Se estudiarán las probetas embebidas en la disolución, a pH 11, sin inhibidor y con los inhibidores. Se ensayarán dos probetas con cada disolución.
- La superficie de transferencia de carga del electrodo, donde se encuentra saturada de disolución, se considera, en todas las probetas, igual a 25 cm².



Foto nº 17 – Probetas de ensayo embebidas en disolución. Fuente: propia.

Resultados ensayos electrodos.

Voltametría cíclica.

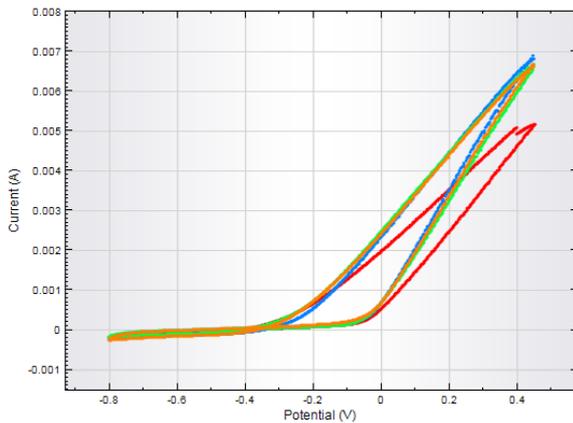
Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor ácido aminobenzoico ($C_7H_7NO_2$)

Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
E CORR (V)								
1sd	-0,413	2	-0,406	2	-0,332	2	-0,208	2
2sd	-0,355	2	-0,396	2	-0,343	2	-0,192	2
4sd	-0,413	2	-0,409	2	-0,352	2	-0,242	2
5sd	-0,345	2	-0,401	2	-0,352	2	-0,265	2
ECORR_medio_Sd	-0,382		-0.403		-0,345		-0,227	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
I CORR (A/cm2)								
1sd	4,876E-05	2	4,142E-05	2	2,824E-05	2	7,856E-07	2
2sd	5,547E-05	2	3,789E-05	2	2,163E-05	2	1,039E-06	2
4sd	6,397E-05	2	4,615E-05	2	2,673E-05	2	8,931E-07	2
5sd	6,032E-05	2	3,502E-05	2	2,687E-05	2	1,187E-06	2
ICORR_medio_Sd	5,713E-05		4,012E-05		2,59E-05		9,762E-07	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
Rp (Ohm)								
1sd	7,268E+01	2	6,93E+01	2	2,119E+02	2	1,025E+04	2
2sd	7,713E+01	2	1,09E+02	2	2,508E+02	2	1,333E+04	2
4sd	1,207E+02	2	1,14E+02	2	2,898E+02	2	2,059E+04	2
5sd	9,325E+01	2	1,07E+02	2	2,870E+02	2	8,152E+03	2
Rp_medio_Sd	9,094E+01		9,956E+01		2,599E+02		1,308E+04	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
Corrosion rate (mm/y)								
1sd	1,141E+00	2	9,686E-01	2	6,610E-01	2	1,839E-02	2
2sd	1,298E+00	2	8,868E-01	2	5,064E-01	2	2,432E-02	2
4sd	1,497E+00	2	1,079E+00	2	6,257E-01	2	2,091E-02	2
5sd	1,412E+00	2	8,197E-01	2	6,290E-01	2	2,779E-02	2
C.rate_medio_Sd	1,337E+00		9.385E-01		6,055E-01		2,285E-02	

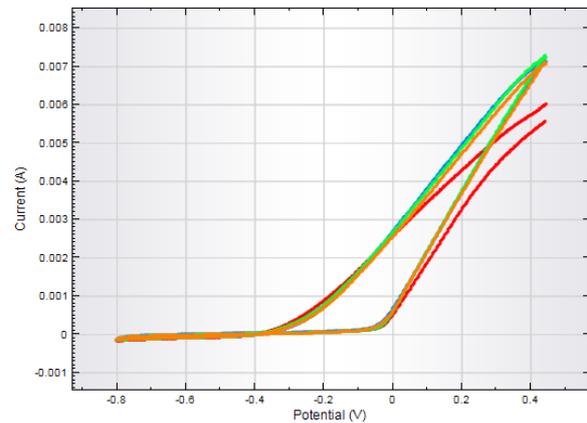
Podemos observar la tendencia a una mayor intensidad de corrosión conforme disminuye el pH. Así mismo, vemos que los potenciales (OCP) son más electropositivos a valores de pH más alcalinos. Con la realización de gráficas de estos resultados, se pueden comprobar las condiciones del sistema.

En primer lugar, superponemos las graficas de las voltametrías obtenidas para cada pH, comprobando si los datos son correctos:

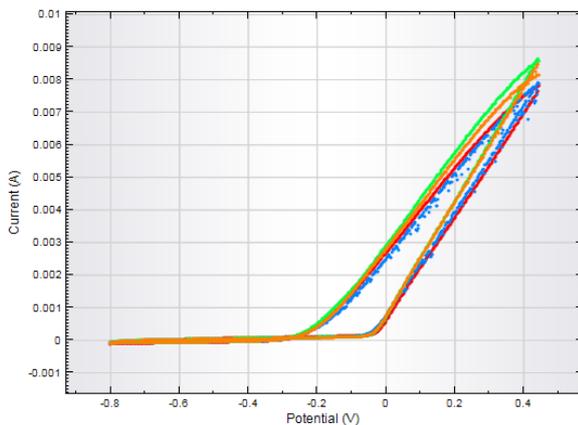
pH 7



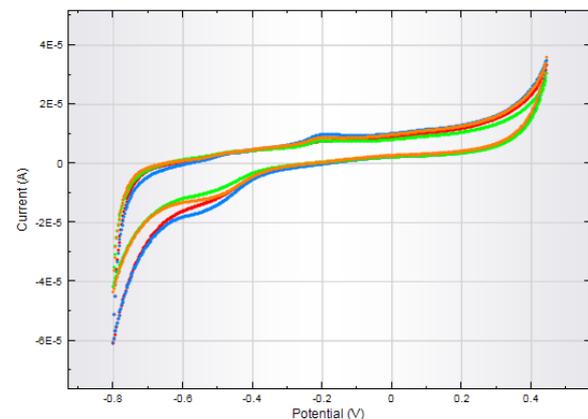
pH 9



pH 11



pH 13



Electrodo nº 1

Electrodo nº 2

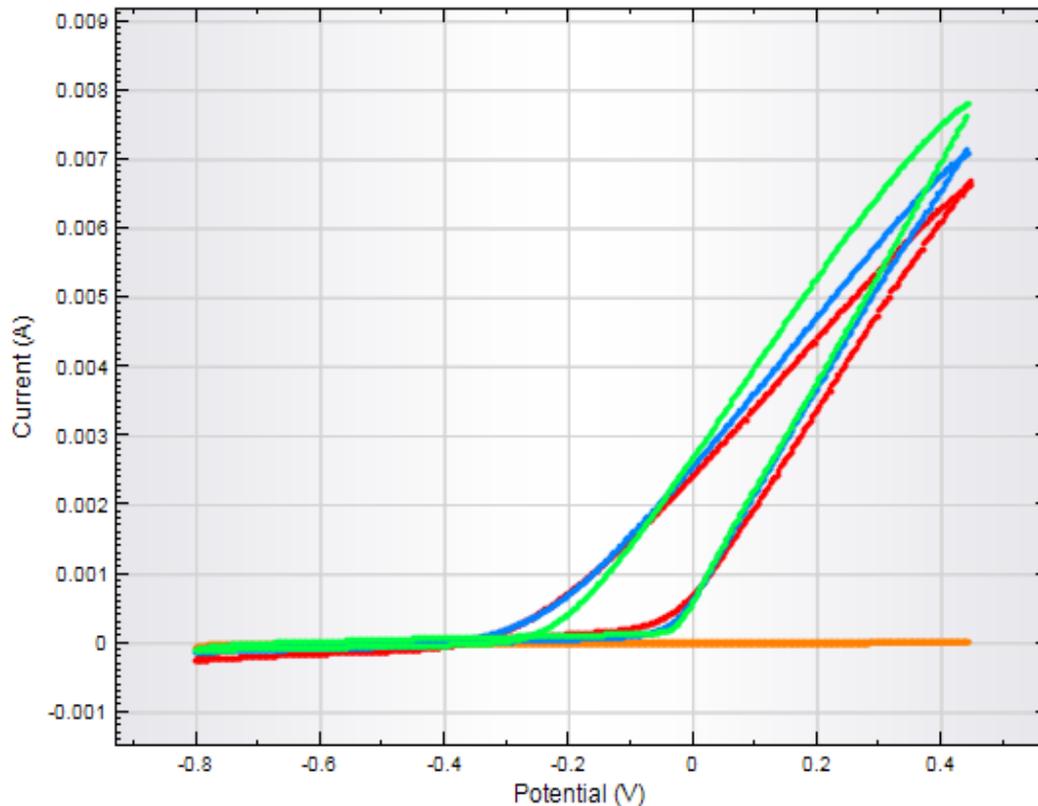
Electrodo nº 4

Electrodo nº 5

Las gráficas de todos los ensayos, para cada pH, son semejantes, por lo que se aceptan los resultados.

Las gráficas irregulares son motivadas por las diferentes reacciones que se producen entre la disolución, el electrodo, los iones y los productos de corrosión.

En la siguiente gráfica se representa la voltametría media de cada pH, comprobando los comportamientos de los diferentes sistemas:

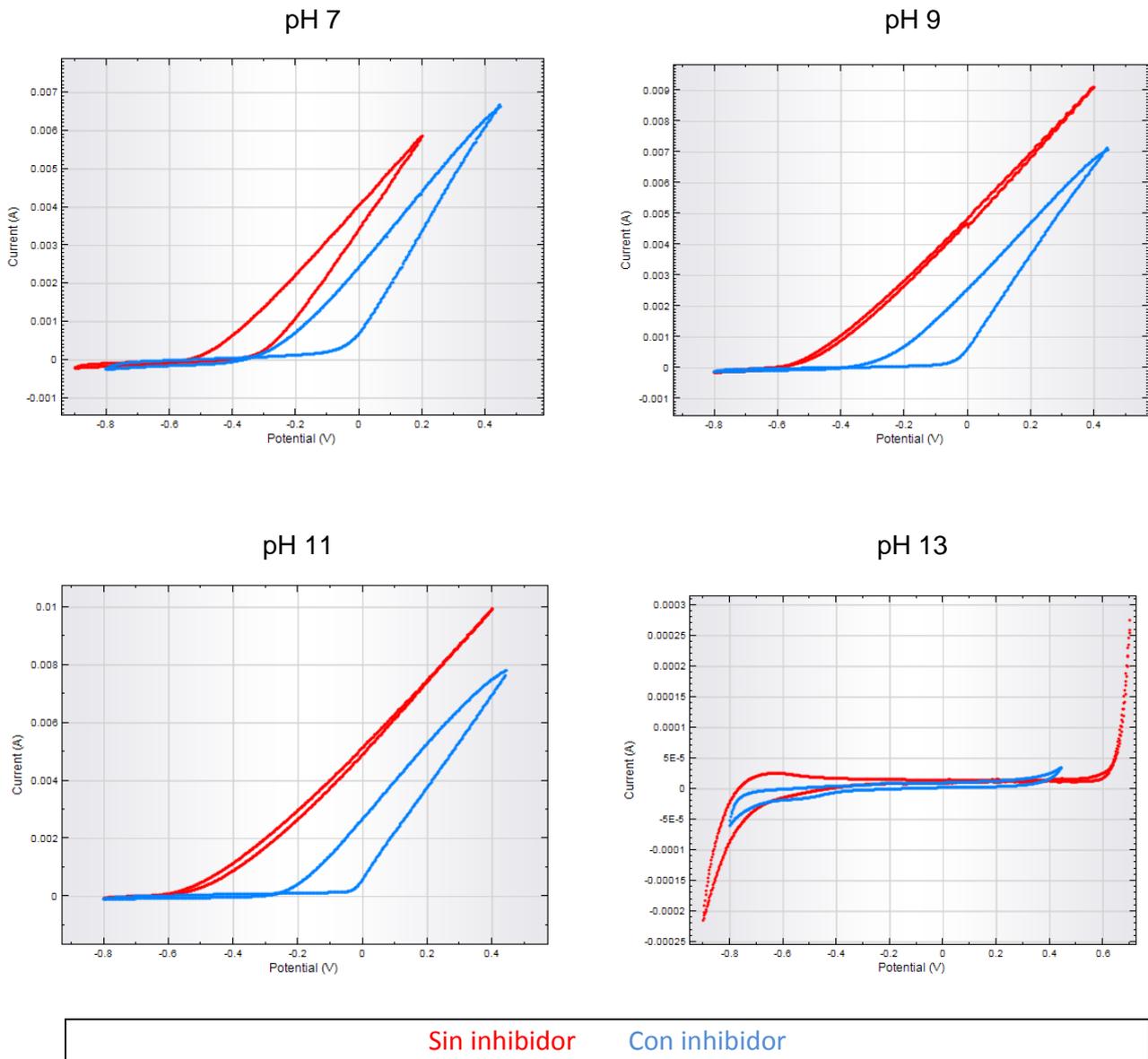


Ph 7 Ph 9 Ph 11 Ph 13

Se puede observar la influencia del inhibidor en cada uno de los sistemas donde varían los pH's.

Para los pH de 7, 9 y 11, los valores de intensidad son mucho mayores que para la disolución a pH 13, ya que los valores de velocidad de corrosión también son mayores. Esto se debe a que existe una mayor transferencia de carga en los valores de pH más ácidos. A valores más alcalinos de pH, la velocidad de corrosión decrece.

En las siguientes gráficas se representa la voltametría media de cada pH para una disolución con y sin inhibidor (ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por Jose Manuel Gandía Romero):



Podemos observar que las reacciones en las disoluciones con inhibidor se producen en valores más electropositivos de potencial para pH 7, 9 y 11. A pH 13 la velocidad de corrosión en ambas disoluciones es muy baja, no existiendo grandes diferencia de intensidad ni de potencial.

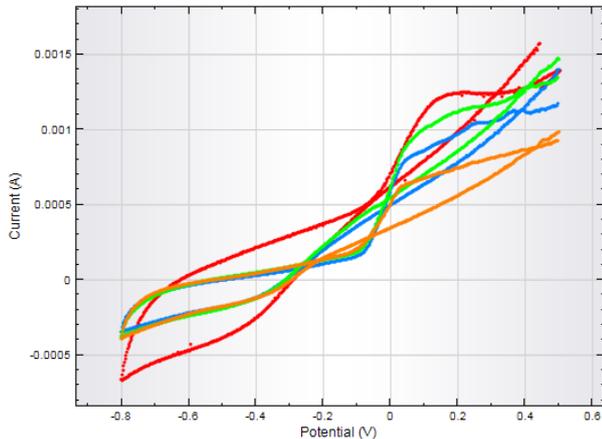
Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor ácido sebáico (C₁₀H₁₈O₄)

Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
E CORR (V)								
1sd	-0,291	2	-0,265	2	-0,299	2	-0,321	2
2sd	-0,313	2	-0,271	2	-0,306	2	-0,326	2
4sd	-0,314	2	-0,267	2	-0,316	2	-0,353	2
5sd	-0,296	2	-0,270	2	-0,302	2	-0,315	2
ECORR_medio_Sd	-0,304		-0,268		-0,306		-0,321	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
I CORR (A/cm2)								
1sd	6,378E-05	2	3,909E-05	2	2,763E-05	2	3,872E-07	2
2sd	4,917E-05	2	5,334E-05	2	2,325E-05	2	1,529E-06	2
4sd	7,577E-05	2	4,702E-05	2	2,224E-05	2	2,153E-06	2
5sd	4,362E-05	2	4,672E-05	2	2,054E-05	2	2,839E-07	2
ICORR_medio_Sd	5,809E-05		4,654E-05		2,342E-05		7,334E-07	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
Rp (Ohm)								
1sd	3,128E+01	2	6,493E+01	2	1,969E+01	2	1,001E+04	2
2sd	5,014E+01	2	9,471E+01	2	1,875E+01	2	3,567E+04	2
4sd	5,817E+01	2	5,223E+01	2	3,649E+01	2	2,817E+04	2
5sd	4,117E+01	2	9,757E+01	2	2,320E+01	2	1,142E+04	2
Rp_medio_Sd	4,519E+01		7,736E+01		2,453E+01		1,903E+04	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
Corrosion rate (mm/y)								
1sd	1,493E+00	2	9,150E-01	2	6,468E-01	2	9,062E-03	2
2sd	1,151E+00	2	1,249E+00	2	4,102E-01	2	3,578E-02	2
4sd	1,774E+00	2	1,101E+00	2	5,206E-01	2	5,040E-02	2
5sd	1,021E+00	2	1,094E+00	2	4,808E-01	2	6,644E-03	2
C.rate_medio_Sd	1,360E+00		1,090E+00		5,146E-01		1,716E-02	

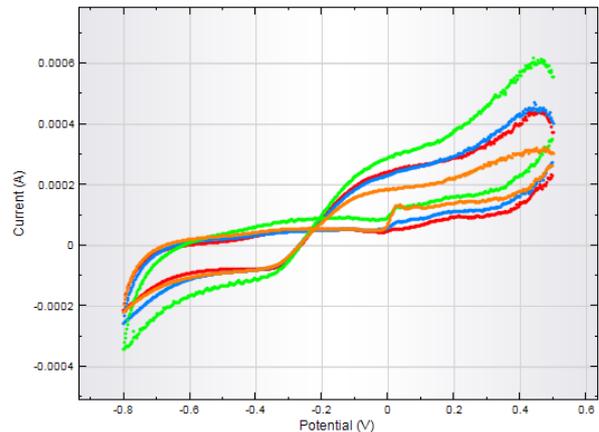
El potencial de corriente cero (OCP) es muy similar en las cuatro disoluciones, aunque observamos mayor variación en los valores de intensidad y de velocidad de corrosión. Como es de suponer, se cumple la tendencia que implica una mayor intensidad de corrosión conforme disminuye el pH. Con la realización de gráficas de estos resultados, se pueden comprobar las condiciones del sistema.

Superponemos las gráficas de las voltametrías obtenidas para cada pH, comprobando si los datos son correctos:

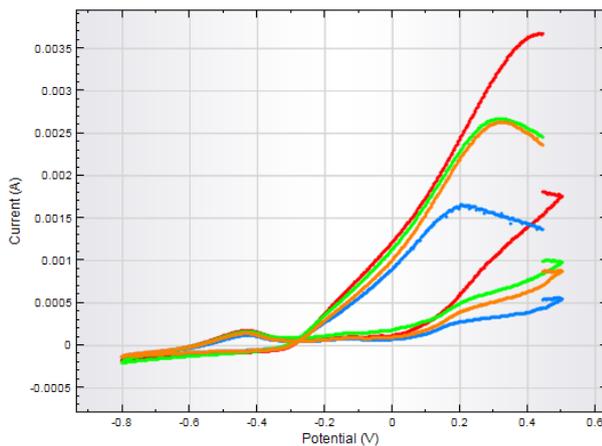
pH 7



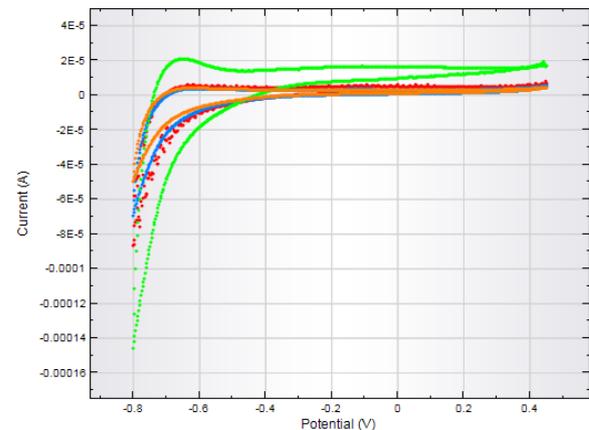
pH 9



pH 11



pH 13



Electrodo nº 1

Electrodo nº 2

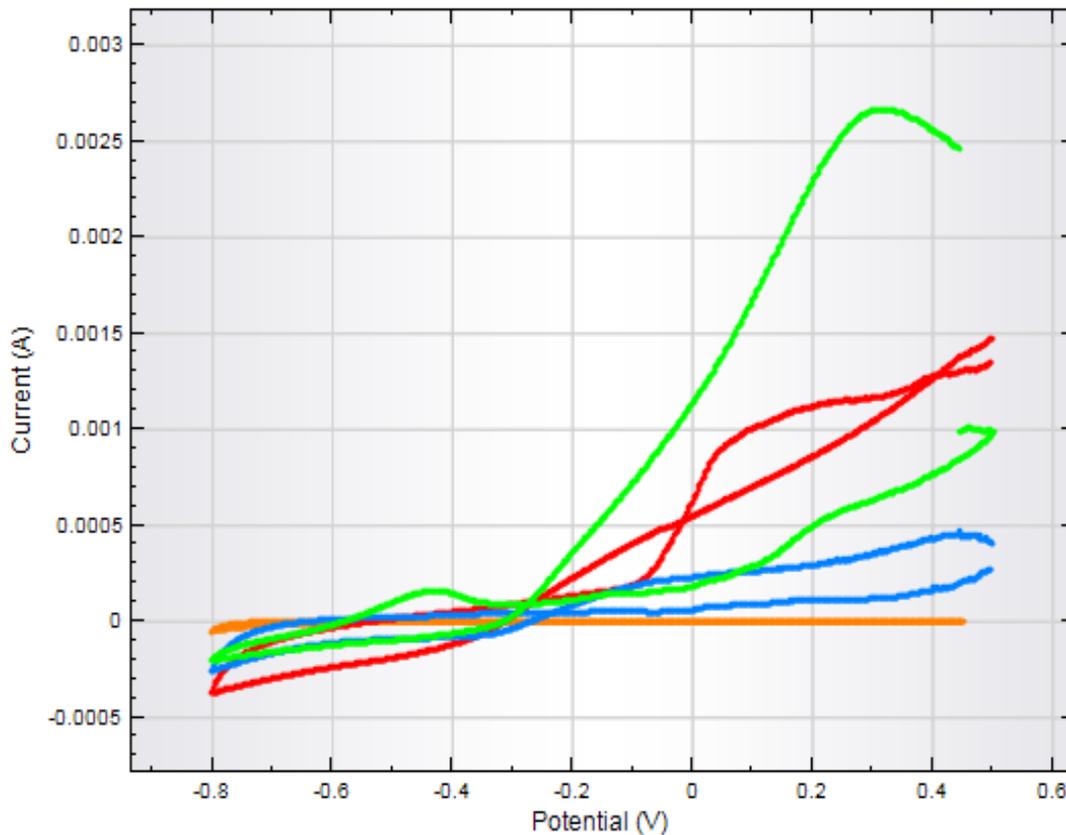
Electrodo nº 4

Electrodo nº 5

Las forma de las gráficas de todos los ensayos, para cada pH, son similares, por lo que da conformidad a los resultados obtenidos.

Las gráficas son irregulares y diferentes para cada pH, motivadas por las diferentes reacciones que se producen entre la disolución, el inhibidor, el electrodo y los productos de corrosión. Los cruces en las gráficas implicar reacciones producidas en la disolución.

En la siguiente gráfica se representa la voltametría media de cada pH, comprobando los comportamientos de los sistemas:



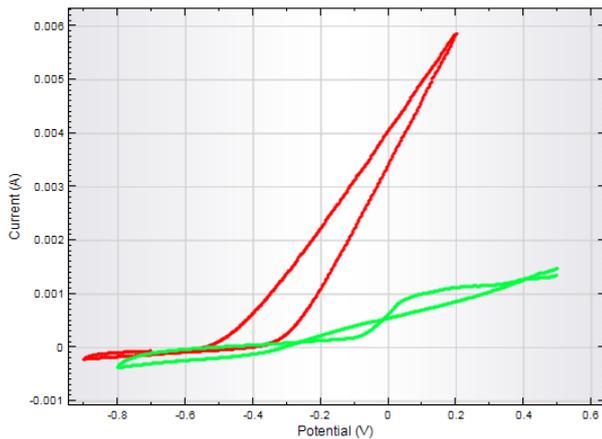
Ph 7 Ph 9 Ph 11 Ph 13

Se puede observar la influencia del inhibidor en cada uno de los sistemas donde varían los pH's.

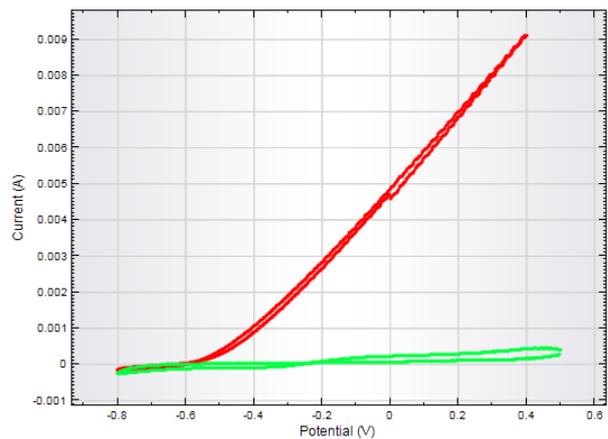
Para los pH de 7, 9 y 11, los valores de intensidad son mayores que para la disolución a pH 13, ya que los valores de velocidad de corrosión también son mayores. Los cruces en las líneas de las gráficas indican reacciones en la disolución.

En las siguientes gráficas se representa la voltametría media de cada pH para un disolución con y sin inhibidor (ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por Jose Manuel Gandía Romero):

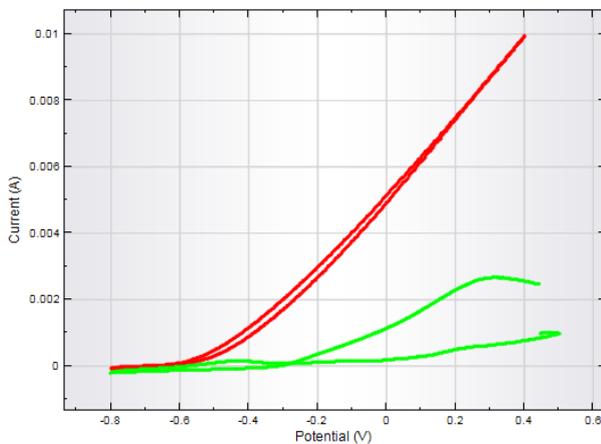
pH 7



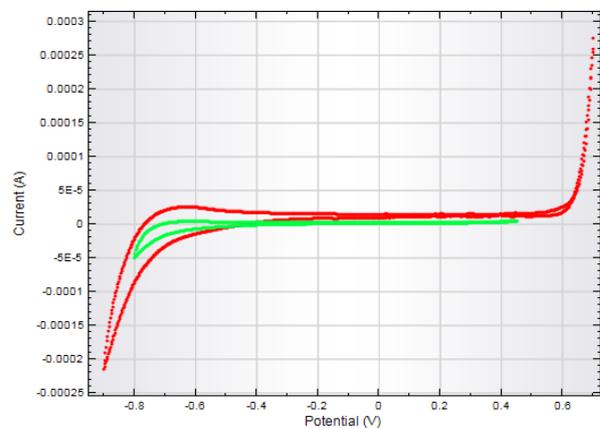
pH 9



pH 11



pH 13



Sin inhibidor

Con inhibidor

Podemos observar que las reacciones en las disoluciones con inhibidor se producen en valores más bajos de intensidad para pH 7, 9 y 11. Esto se debe a la menor transferencia de carga que se produce en disoluciones con inhibidor.

A pH 13 la intensidad de corrosión en ambas disoluciones es muy baja, no existiendo grandes diferencias de intensidad ni de potencial.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor ácido aminoundecanoico (C₁₁H₂₃NO₂)

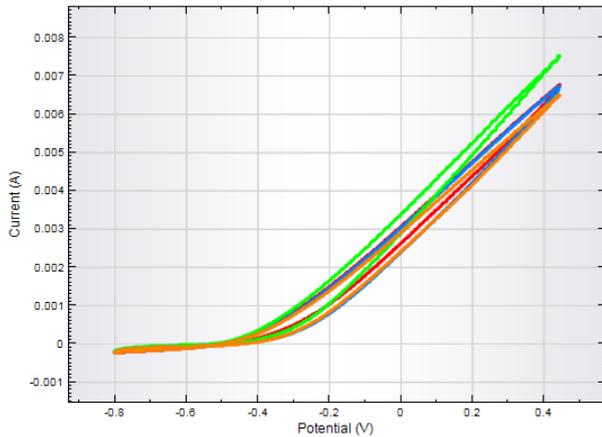
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
E CORR (V)								
1sd	-0,506	2	-0,524	2	-0,564	2	-0,529	2
2sd	-0,506	2	-0,528	2	-0,576	2	-0,406	2
4sd	-0,519	2	-0,521	2	-0,566	2	-0,398	2
5sd	-0,503	2	-0,533	2	-0,574	2	-0,392	2
ECORR_medio_Sd	-0,509		-0,527		-0,570		-0,431	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
I CORR (A/cm2)								
1sd	2,477E-05	2	2,560E-05	2	2,124E-05	2	1,190E-05	2
2sd	3,279E-05	2	2,010E-05	2	1,342E-05	2	1,418E-05	2
4sd	3,562E-05	2	3,641E-05	2	2,631E-05	2	2,440E-05	2
5sd	3,080E-05	2	2,542E-05	2	1,933E-05	2	2,691E-05	2
ICORR_medio_Sd	3,100E-05		2,688E-05		2,008E-05		1,935E-05	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
Rp (Ohm)								
1sd	2,657E+01	2	4,420E+01	2	5,321E+01	2	2,511E+02	2
2sd	3,442E+01	2	1,799E+01	2	3,109E+01	2	6,399E+01	2
4sd	4,270E+01	2	5,563E+01	2	1,828E+01	2	7,514E+01	2
5sd	3,300E+01	2	4,036E+01	2	3,562E+01	2	9,080E+01	2
Rp_medio_Sd	3,417E+01		3,955E+01		3,455E+01		1,203E+02	
Electrodo	NaCl (ph 7)	Scan	NaCl (ph 9)	Scan	NaCl (ph 11)	Scan	NaCl (ph 13)	Scan
Corrosion rate (mm/y)								
1sd	5,789E-01	2	5,993E-01	2	4,972E-01	2	2,784E-01	2
2sd	7,675E-01	2	4,705E-01	2	3,141E-01	2	3,319E-01	2
4sd	8,338E-01	2	8,523E-01	2	6,159E-01	2	5,711E-01	2
5sd	7,209E-01	2	5,951E-01	2	4,525E-01	2	6,299E-01	2
C.rate_medio_Sd	7,253E-01		6,293E-01		4,699E-01		4,528E-01	

El potencial de corriente cero (OCP) es muy similar en las tres disoluciones de pH más bajo, siendo más electropositivo en la disolución de pH 13. Como que es de suponer, ya se cumple la tendencia que implica una mayor intensidad de corrosión conforme disminuye el pH.

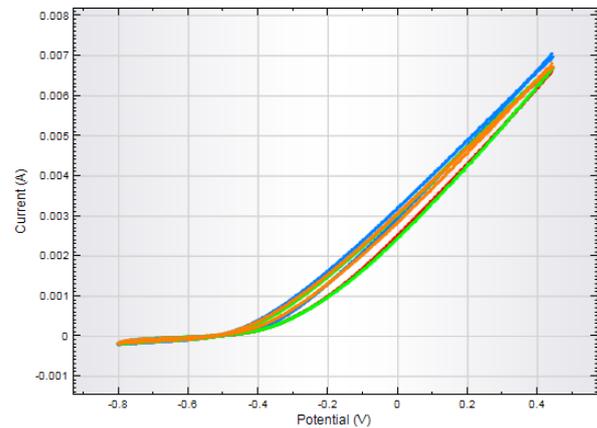
Existe una menor velocidad de corrosión a pH's más ácidos, con respecto a las disoluciones estudiadas de los otros inhibidores. Con la realización de gráficas de estos resultados, se pueden comprobar las condiciones del sistema.

Superponiendo las graficas de las voltametrías obtenidas para cada pH, comprobamos si los datos son correctos:

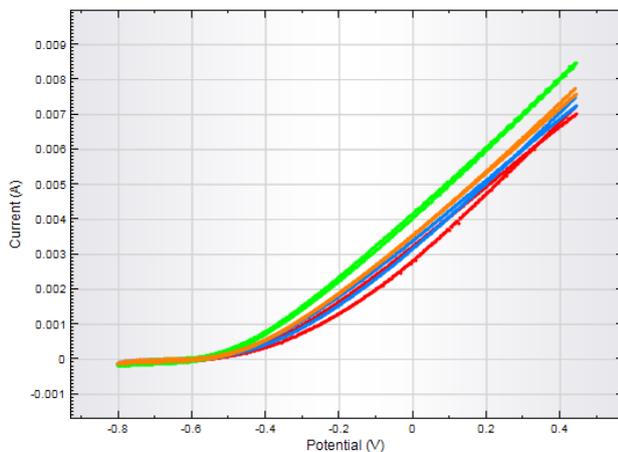
pH 7



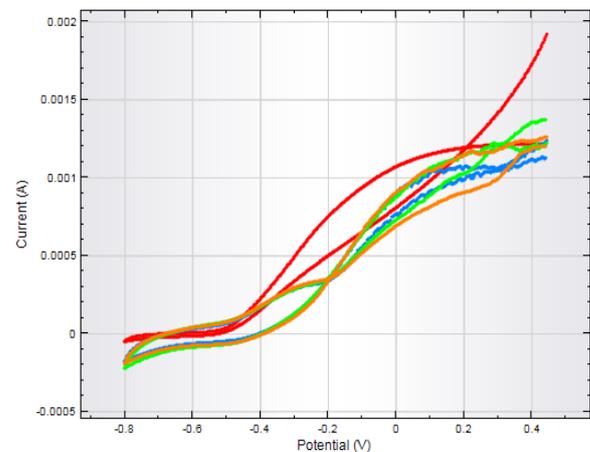
pH 9



pH 11



pH 13



Electrodo nº 1

Electrodo nº 2

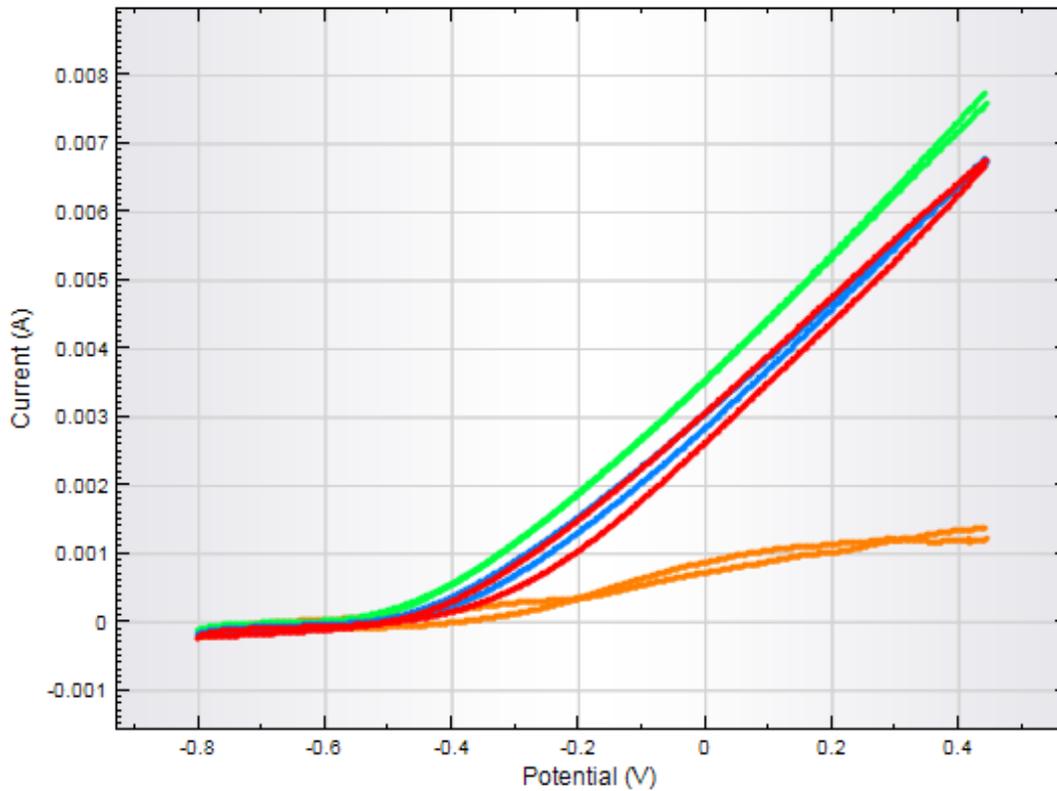
Electrodo nº 4

Electrodo nº 5

Las gráficas de todos los ensayos, para cada pH, son semejantes, por lo que se aceptan los resultados.

Las gráficas más irregulares, como las observadas para pH 13, son motivadas por las diferentes reacciones que se producen entre la disolución, el inhibidor, el electrodo, los iones y los productos de corrosión.

En la siguiente gráfica se representa la voltametría media de cada pH, comprobando los comportamientos de los sistemas:



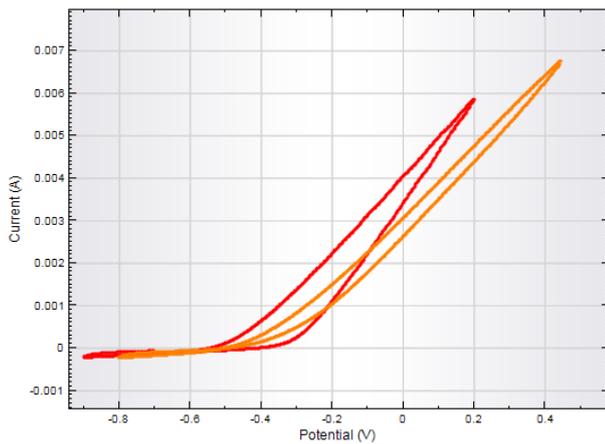
Ph 7 Ph 9 Ph 11 Ph 13

Se puede observar la influencia del inhibidor en cada uno de los sistemas donde varían los pH's.

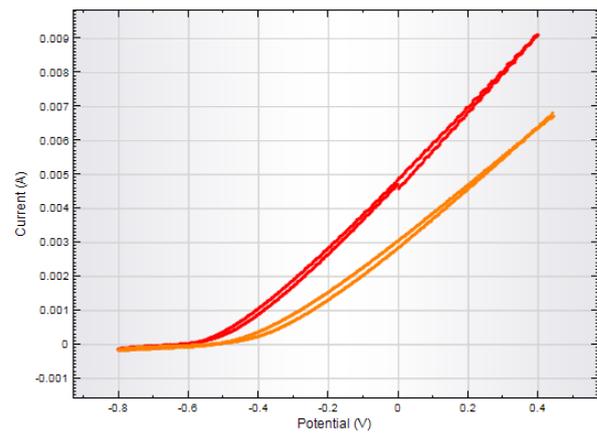
Como con las otras sustancias inhibidores, para los pH de 7, 9 y 11, los valores de intensidad son mayores que para la disolución a pH 13, ya que los valores de velocidad de corrosión también son mayores. Los cruces en las líneas de las gráficas indican reacciones en la disolución.

En las siguientes gráficas se representa la voltametría media de cada pH para una disolución con y sin inhibidor (ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por Jose Manuel Gandía Romero):

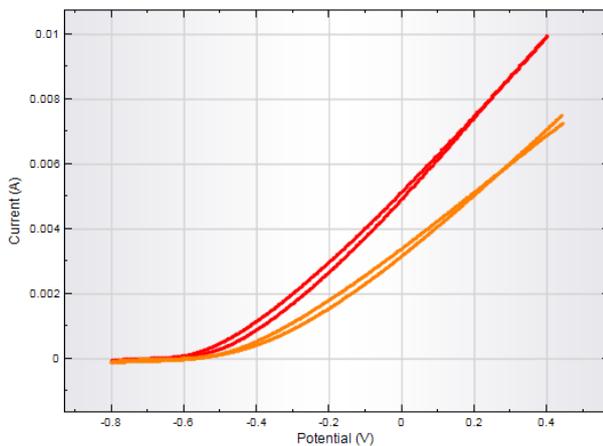
pH 7



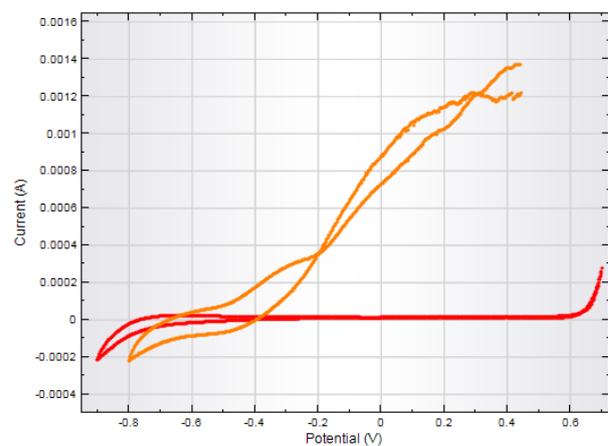
pH 9



pH 11



pH 13



Sin inhibidor

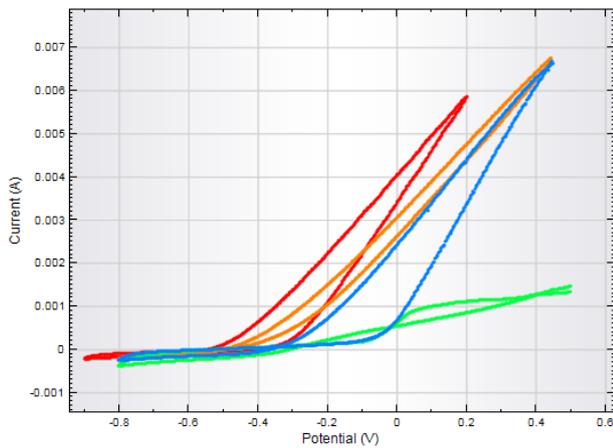
Con inhibidor

Podemos observar que las reacciones en las disoluciones con inhibidor se producen en valores más electropositivos de potencial para pH 7, 9 y 11. A pH 13 podemos observar una gran diferencia entre las intensidades aplicadas a los sistemas, esto es motivado por las diferentes reacciones que se producen entre la disolución, el inhibidor, el electrodo y los productos de corrosión.

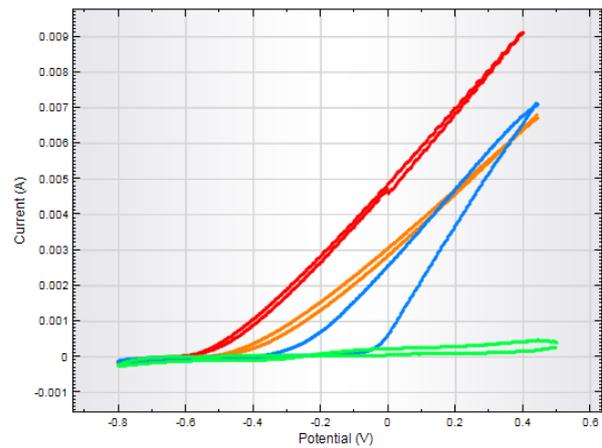
Comparación entre disolución sin inhibidor y con todos los inhibidores por pH's

En las siguientes gráficas se representa la voltametría media de cada pH para una disolución con y sin inhibidores (ensayos de disoluciones sin inhibidor realizados por Jose Manuel Gandía Romero):

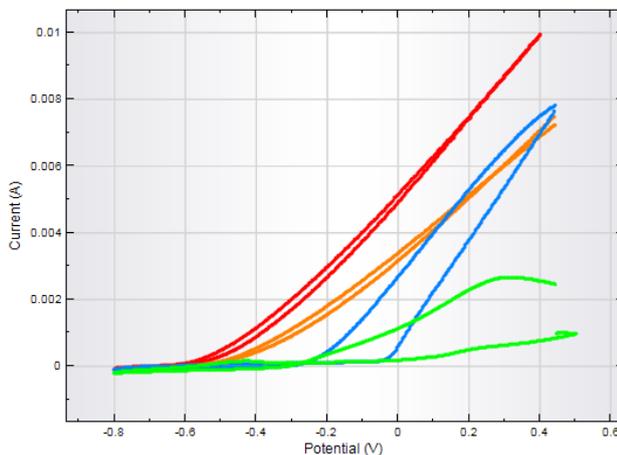
pH 7



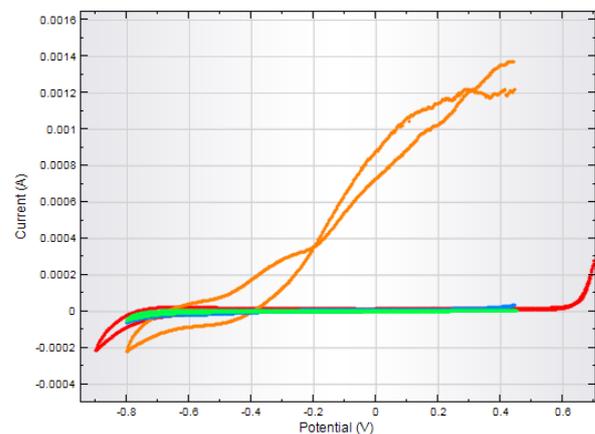
pH 9



pH 11



pH 13



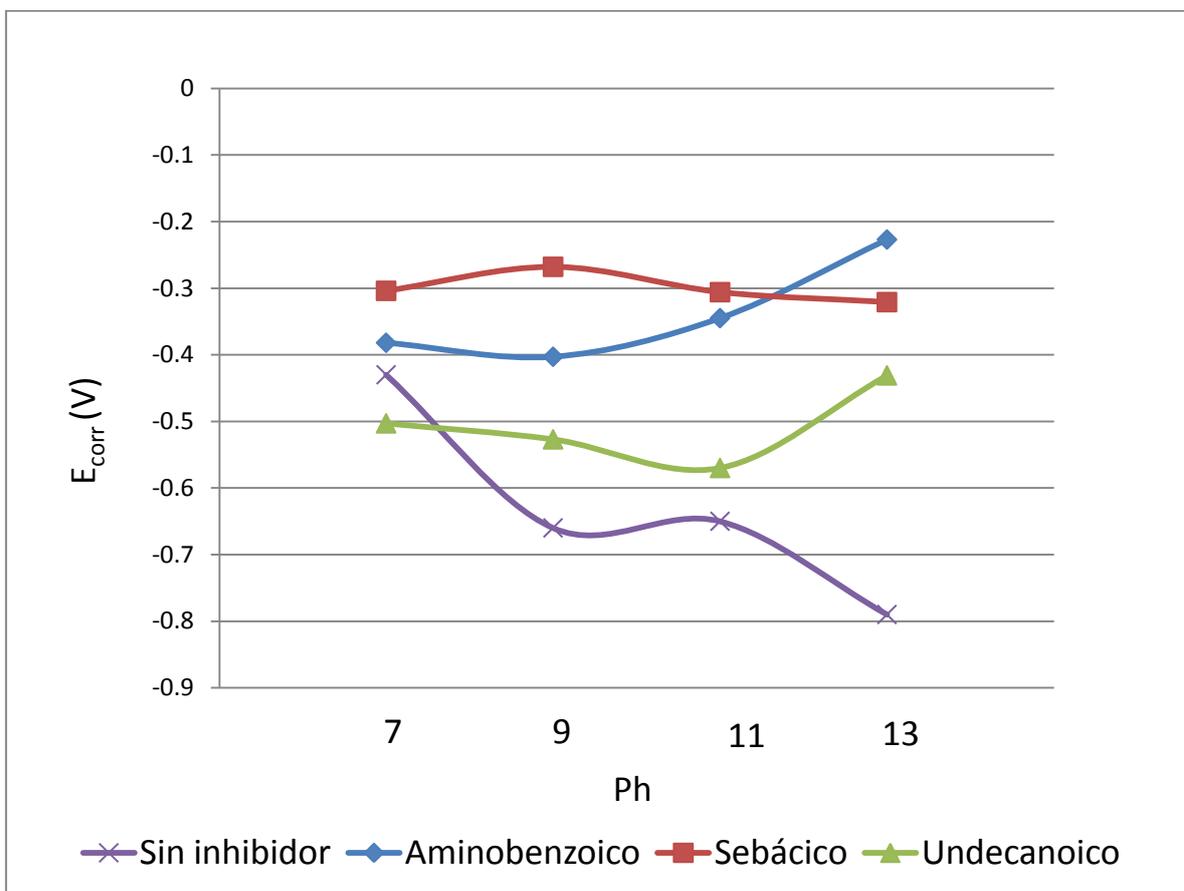
Sin inhibidor Aminobenzoico Sebácico Aminoundecanoico

Podemos observar las diferentes características electroquímicas de los diferentes sistemas, no siendo posible la obtención de patrones que nos hagan comprender, a priori, el comportamiento de cada inhibidor. Se producen reacciones internas, que varían los parámetros cinéticos y termodinámicos.

A continuación, compararemos los parámetros de potencial, intensidad y velocidad de corrosión, con el fin de poder definir cuáles son los comportamientos de las disoluciones con sus inhibidores:

Potencial de corrosión

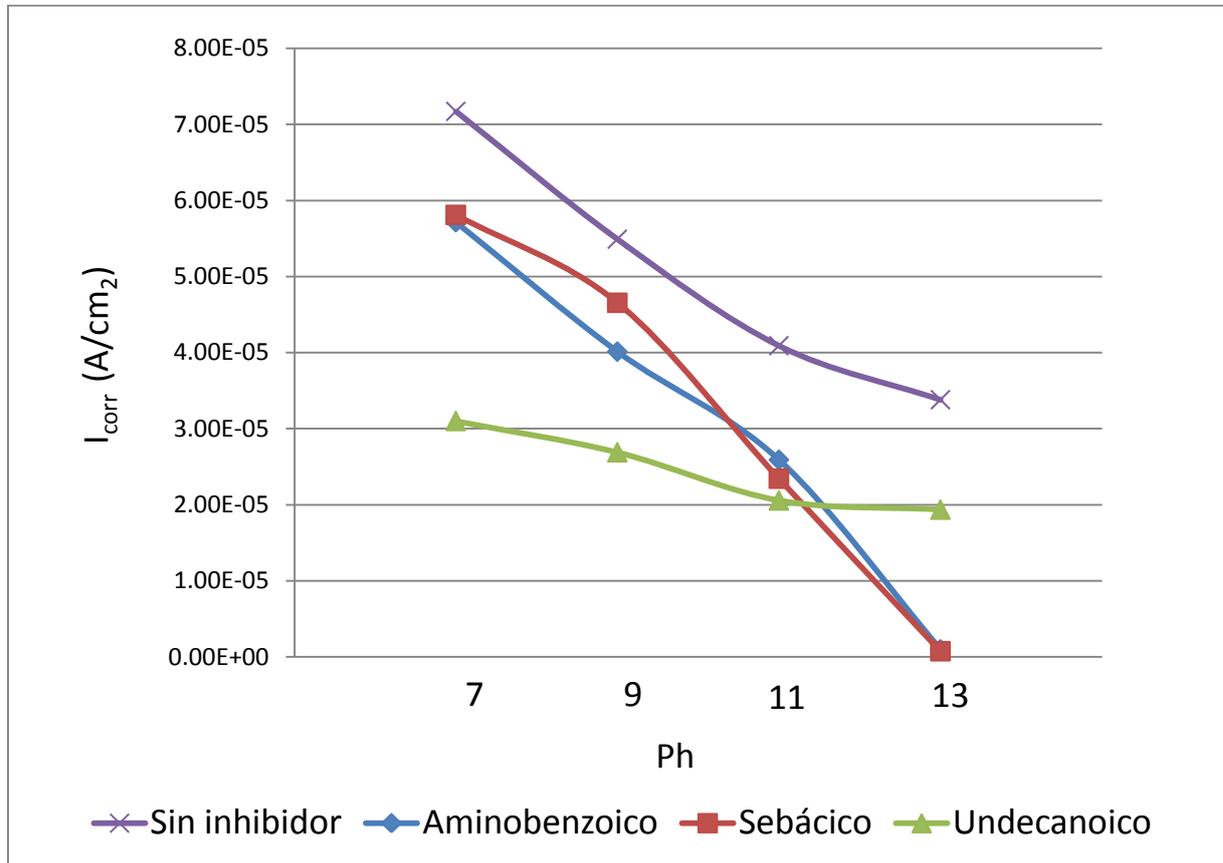
La gráfica de potenciales de corrosión en función del pH es la siguiente:



Como hemos comentado anteriormente, la observación de los potenciales de corrosión no siempre reporta datos fáciles de comprender ya que interactúan muchos factores que pueden variar este parámetro. No obstante, se observa una tendencia a potenciales más electropositivos en las disoluciones con inhibidor.

Intensidad de corrosión

La gráfica de intensidades de corrosión (A/cm^2) en función del pH es la siguiente:

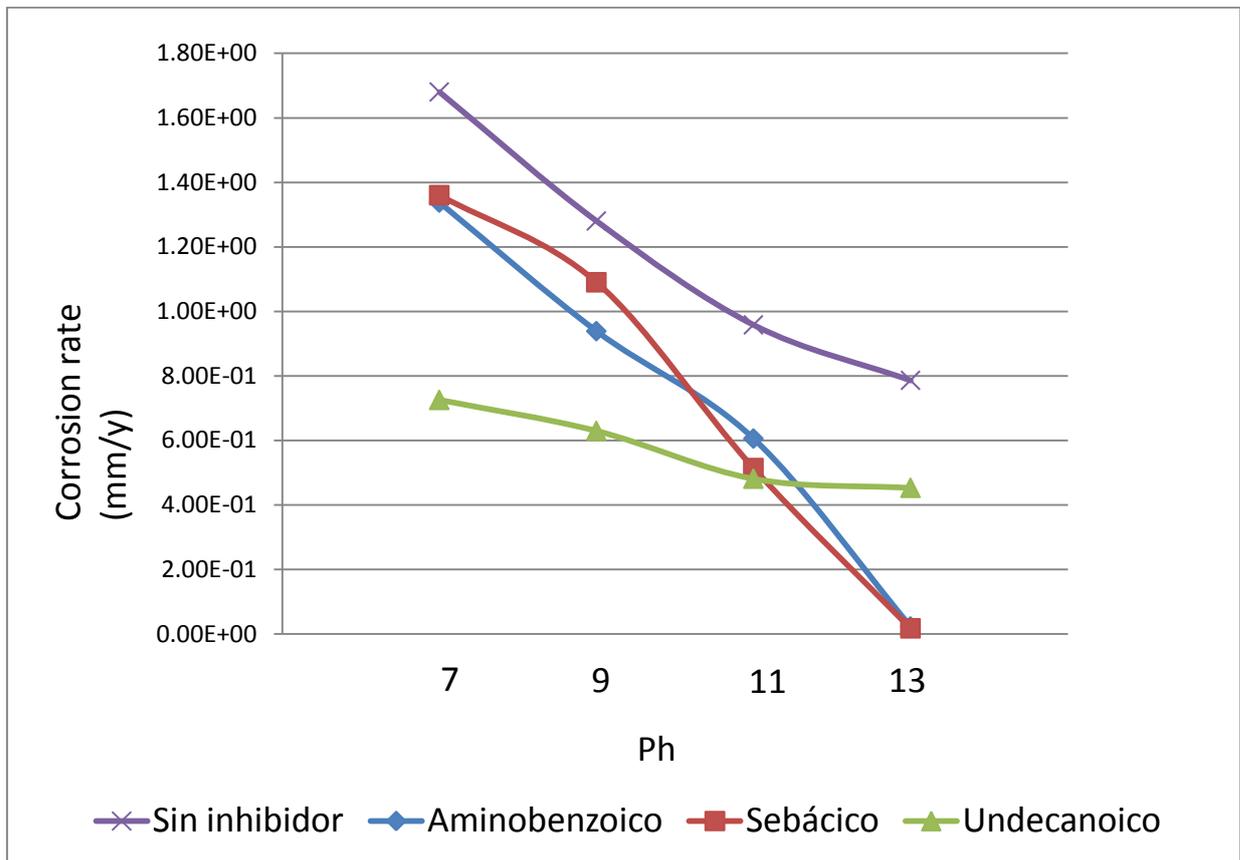


Esta gráfica aporta mayor información que la de potenciales de corrosión. Se observa una clara tendencia a menores intensidades de corrosión para disoluciones con inhibidor.

Para la correcta realización de los ensayos, esta gráfica y la que veremos a continuación (velocidades de corrosión) deben coincidir. Se aprecia un comportamiento más homogéneo en la disolución con el inhibidor aminoundecanoico.

Velocidad de corrosión

La gráfica de velocidad de corrosión (mm/year) en función del pH es la siguiente:



Como podemos observar, la gráfica es similar a la de intensidad de corrosión. Como hemos comentado, para dar validez a los resultados, deben coincidir las dos gráficas.

Se pueden tomar las siguientes conclusiones:

- Las disoluciones con ácido aminobenzoico y sebácico, se comportan de forma muy parecida. Conforme aumenta el pH, la velocidad de corrosión es menor. A pH 7 y 9 la reducción de la corrosión no es muy significativa comparada con los resultados de la disolución sin inhibidor.
- El inhibidor aminoundecanoico tiene un comportamiento más homogéneo para todos los pH's. A pH 7 y 9 se produce un fuerte descenso de la velocidad de corrosión.

El pH del hormigón es, inicialmente de 13 ó 13,5, por lo que a esos valores no es necesario la acción de ninguna sustancia inhibidora, al encontrarse en la zona de pasivación. Como podemos ver en el gráfico nº 28, para valores de potencial obtenidos en los ensayos están en torno a $-0,40$ V, que es la media de los valores obtenidos para todas las disoluciones y pH's. Con este valor, el hormigón no deja la zona de pasividad hasta valores inferiores a pH 9. Es a partir de ese pH donde necesitamos que el inhibidor actúe.

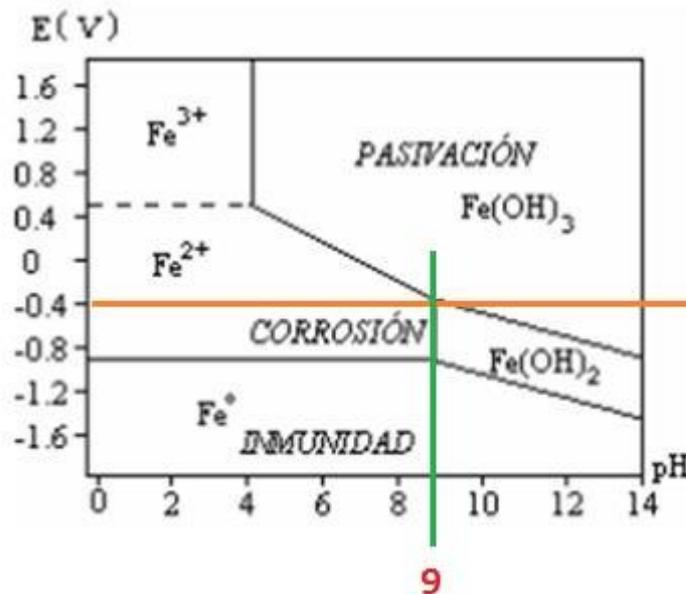


Gráfico nº 28 – Diagrama de Pourbaix del Fe a 25°C. Fuente: Secretaría de comunicaciones y transportes del Instituto Mexicano del Transporte. Publicación técnica nº 182. (2001)

La mayor disminución de la velocidad de corrosión a pH 7 y 9 se consigue con el ácido aminoundecanoico, por lo que, podemos concluir que **el inhibidor que mejor funciona, con esta disolución y condiciones, es el ácido aminoundecanoico.**

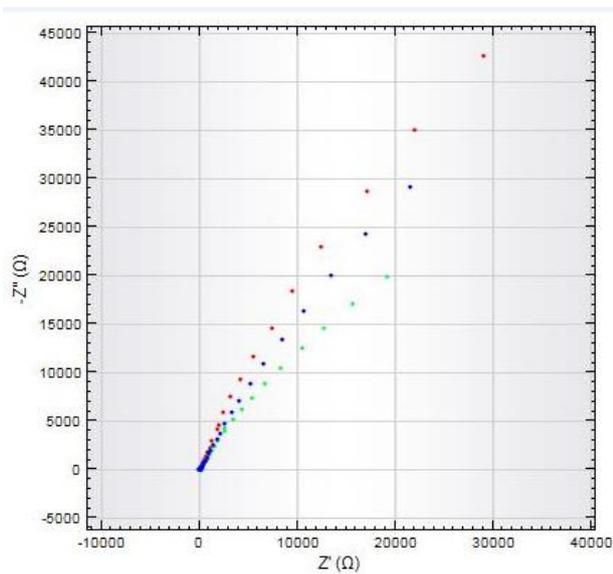
Espectroscopía de impedancia.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor ácido aminobenzoico ($C_7H_7NO_2$)

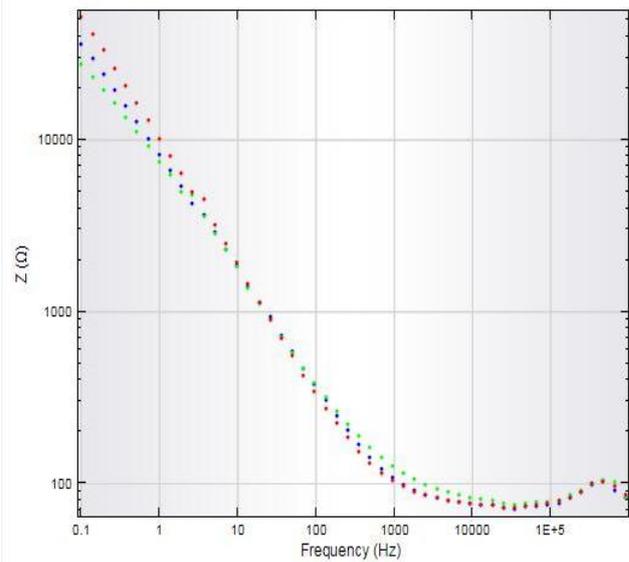
Superponiendo las gráficas de las espectroscopías obtenidas para cada pH, comprobamos si los datos son correctos:

pH 9

Gráfica Nyquist

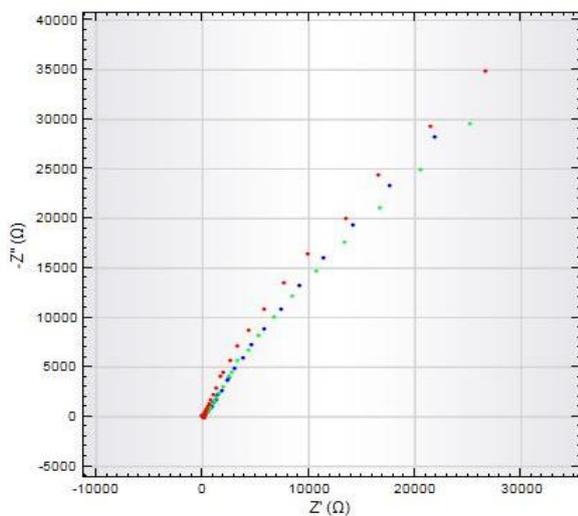


Gráfica Bode

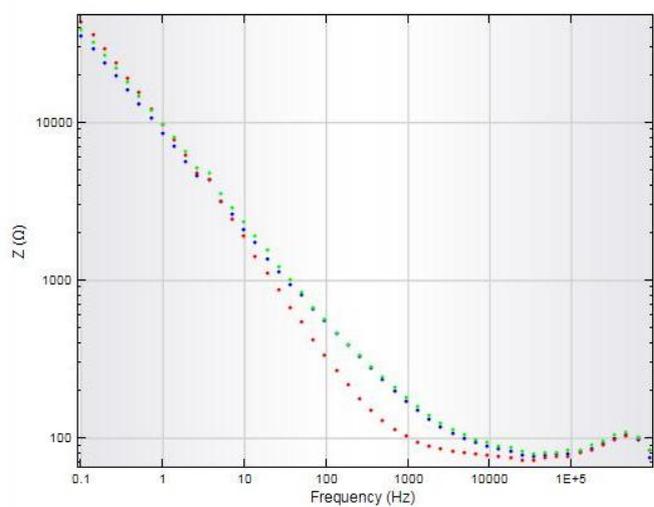


pH 11

Gráfica Nyquist



Gráfica Bode



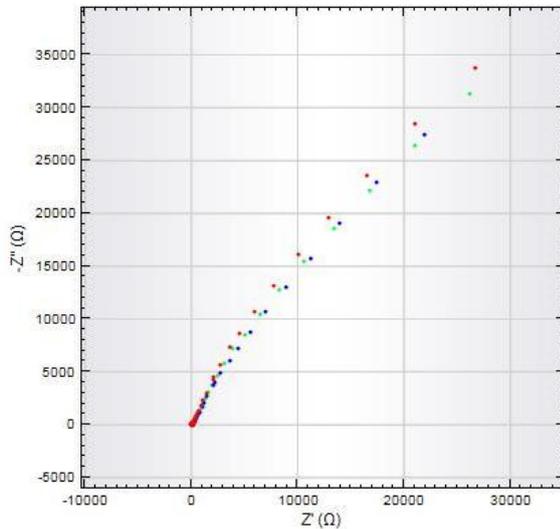
Electrodo nº 1

Electrodo nº 2

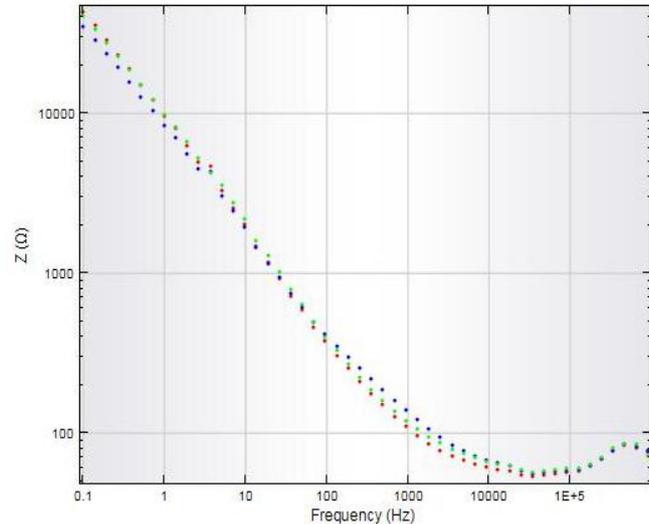
Electrodo nº 5

pH 13

Gráfica Nyquist



Gráfica Bode



Electrodo nº 1

Electrodo nº 2

Electrodo nº 5

Podemos observar la semejanza en la superposición de gráficas, lo que indica la corrección de los resultados obtenidos.

En la gráfica Bode no es posible visualizar la recta superior, comentada en capítulos anteriores. Tendríamos que aplicar frecuencias inferiores a 0,1 Hz para poder observarla pero la gráfica se vería afectada por el ruido y las interferencias. Las gráficas nos aportan información, pero es ajustando los resultados en función de un circuito equivalente, cuando podemos obtener los datos de velocidades de corrosión finales. La recta inferior nos aporta información sobre la resistencia a la corrosión de la disolución.

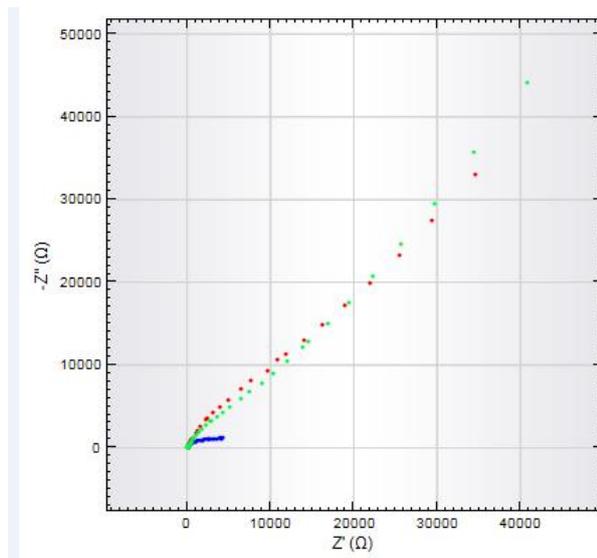
La curva de la gráfica Nyquist nos aporta información sobre la resistencia del electrodo ensayado. Como se puede comprobar, el centro de la curva se encuentra por debajo del eje X, lo que indica que tendremos que aplicar una impedancia de Warburg en el circuito equivalente de ajuste.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor ácido sebáico ($C_{10}H_{18}O_4$)

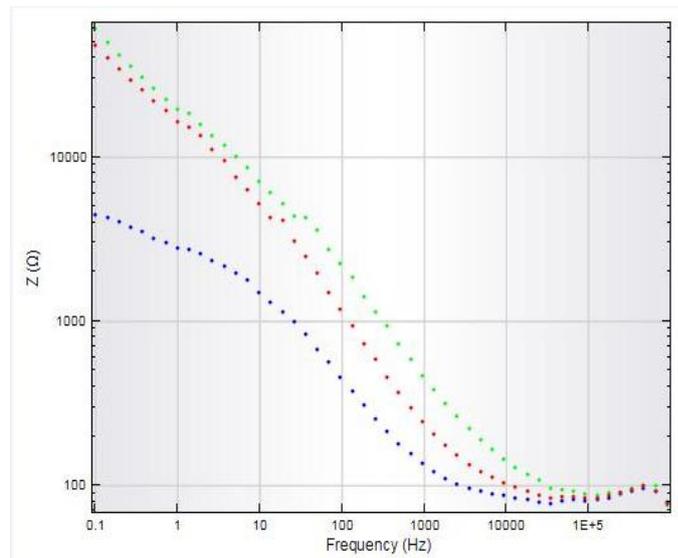
Superponiendo las gráficas de las espectroscopías obtenidas para cada pH, comprobamos si los datos son correctos:

pH 9

Gráfica Nyquist

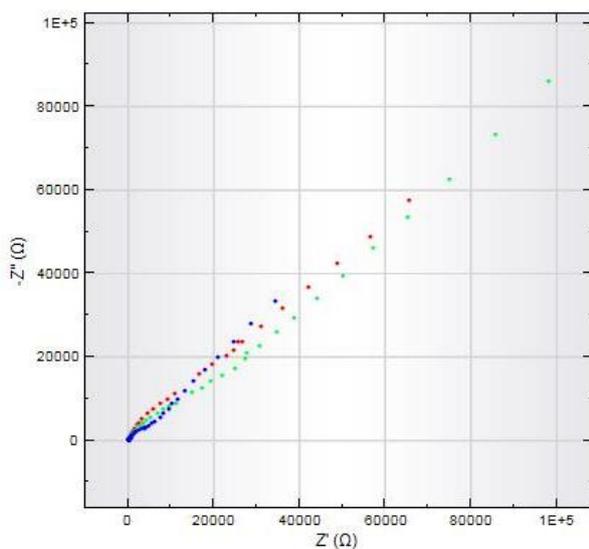


Gráfica Bode

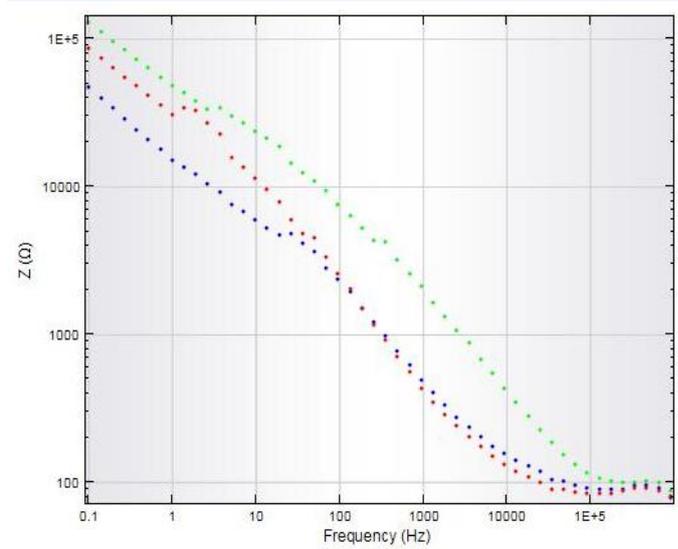


pH 11

Gráfica Nyquist



Gráfica Bode



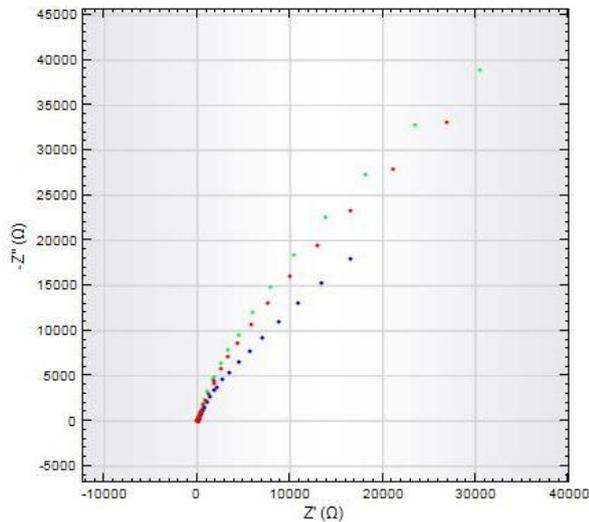
Electrodo nº 1

Electrodo nº 2

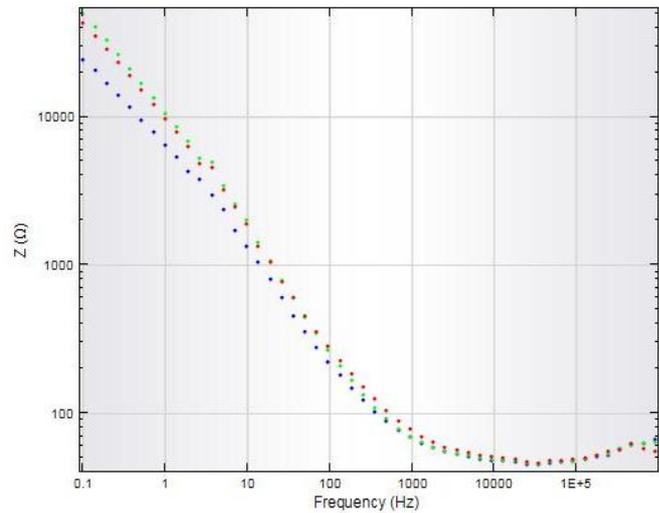
Electrodo nº 5

pH 13

Gráfica Nyquist



Gráfica Bode



Electrodo nº 1

Electrodo nº 2

Electrodo nº 5

A excepción de las gráficas de pH 9, podemos observar la semejanza en la tendencia en la superposición de gráficas, lo que indica la corrección de los resultados obtenidos. A pH 9, en el electrodo nº 2, observamos, un descenso de la resistencia del electrodo.

La curva de la gráfica Nyquist nos aporta información sobre la resistencia del electrodo ensayado. Como se puede comprobar, el centro de la curva se encuentra por debajo del eje X, lo que indica que tendremos que aplicar una impedancia de Warburg en el circuito equivalente de ajuste.

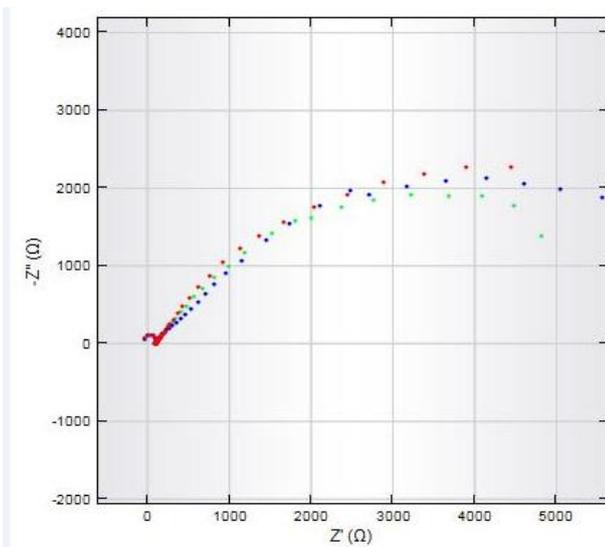
Tal y como pudimos comprobar en las voltametrías, las curvas no son tan regulares como las de otros inhibidores. Esto es debido a las diversas reacciones que se producen en la disolución, derivada por las presencia de los iones existentes y el comportamiento de la sustancia inhibidora.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor ácido aminoundecanoico ($C_{11}H_{23}NO_2$)

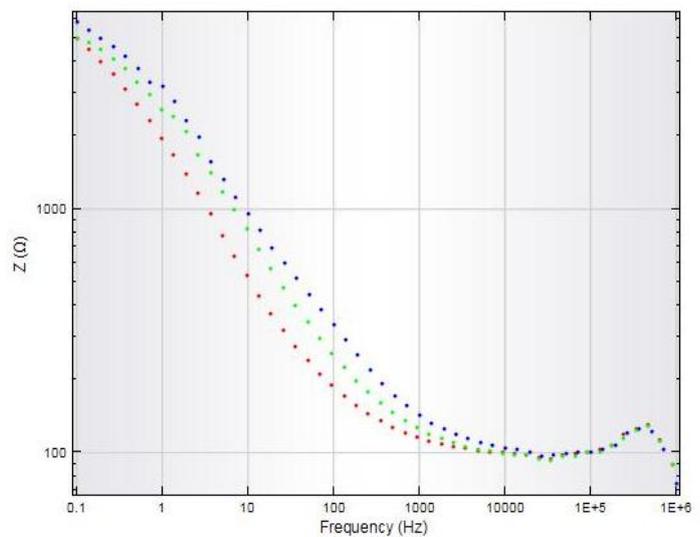
Superponiendo las gráficas de las espectroscopías obtenidas para cada pH, comprobamos si los datos son correctos:

pH 9

Gráfica Nyquist

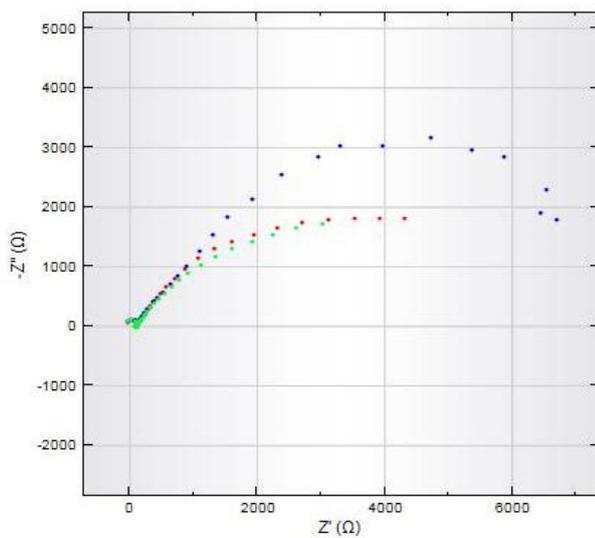


Gráfica Bode

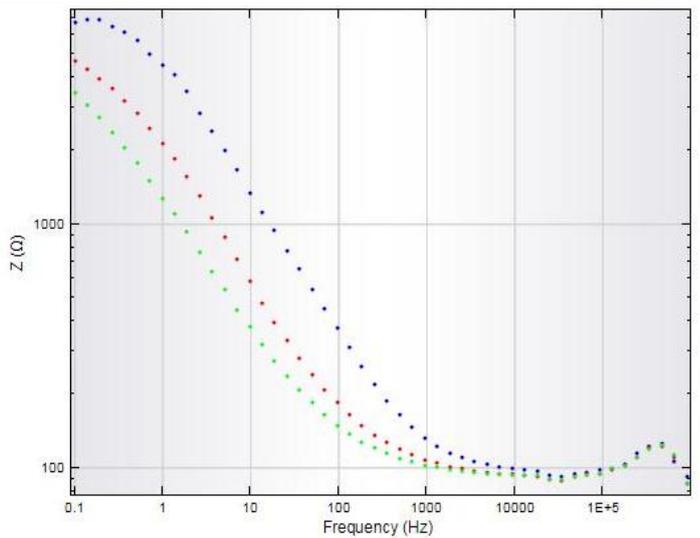


pH 11

Gráfica Nyquist



Gráfica Bode



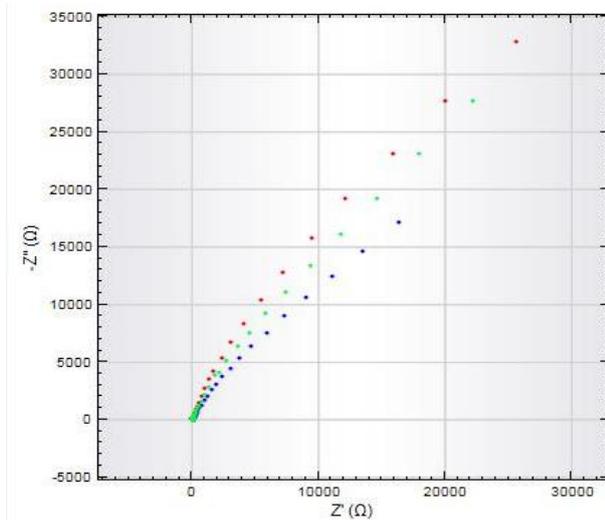
Electrodo nº 1

Electrodo nº 2

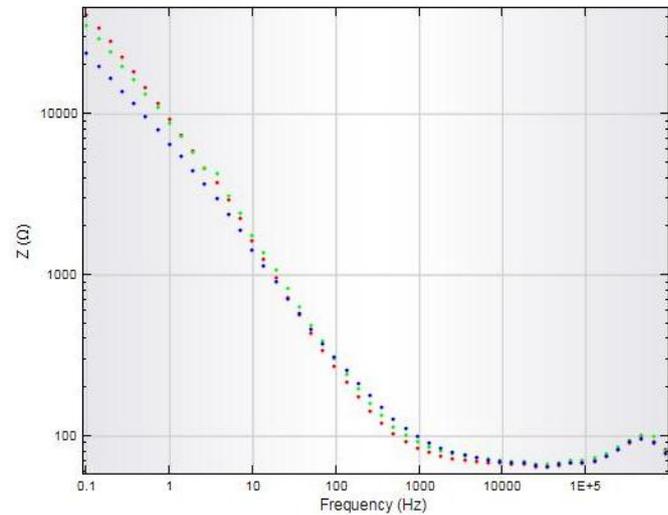
Electrodo nº 5

pH 13

Gráfica Nyquist



Gráfica Bode



Electrodo nº 1 Electrodo nº 2 Electrodo nº 5

A excepción de las gráficas de pH 11, podemos observar la semejanza en la tendencia en la superposición de gráficas, lo que indica la corrección de los resultados obtenidos. A pH 11, en el electrodo nº 2, observamos un incremento de la resistencia del electrodo.

La curva de la gráfica Nyquist nos aporta información sobre la resistencia del electrodo ensayado. Como se puede comprobar, el centro de la curva se encuentra por debajo del eje X, lo que indica que tendremos que aplicar una impedancia de Warburg en el circuito equivalente de ajuste. También se observa, a diferencia de las gráficas de los otros inhibidores, la curva inicial que representa la parte cinética de la reacción, región que controla la transferencia de carga.

La curva Bode nos aporta información sobre la resistencia de la disolución, que tiene un valor medio de 100 Ω . No podemos determinar el valor de la resistencia del electrodo, por lo que tenemos que proceder al ajuste mediante un circuito equivalente.

Ajuste de resultados mediante circuito equivalente.

Disolución NaCl (0,1M) con inhibidor ácido aminobenzoico ($C_7H_7NO_2$)

Como hemos comentado en capítulos anteriores, para poder interpretar los resultados y obtener los valores de intensidad de corrosión, resistencia a la polarización y velocidad de corrosión, debemos ajustar las gráficas obtenidas con el uso de circuitos equivalentes.

Una vez realizados varios ajustes con circuitos, se selecciona el circuito de la gráfica nº 29. Se trata de un circuito en serie con impedancia de Warburg. En el comentario de la gráfica Nyquist de los ensayos, ya comentamos que al situarse el centro de las curvas por debajo del eje X, hacía indicar la necesidad de realizar un circuito equivalente con este tipo de impedancia.

La impedancia de Warburg tiene presente las limitaciones cinéticas de las reacciones redox. En los modelos más simples tiene en cuenta la difusión hacia el electrodo, mientras que en los más complejos, también la adsorción de reactivos en la superficie, la velocidad de transferencia electrónica y su reversibilidad. Esta impedancia funciona como un circuito en serie compuesto por una resistencia y un condensador.

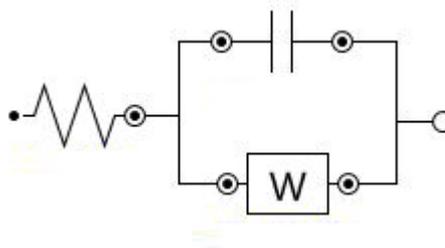


Gráfico nº 29 – Circuito equivalente utilizado en el ajuste de resultados. Fuente: Propia.

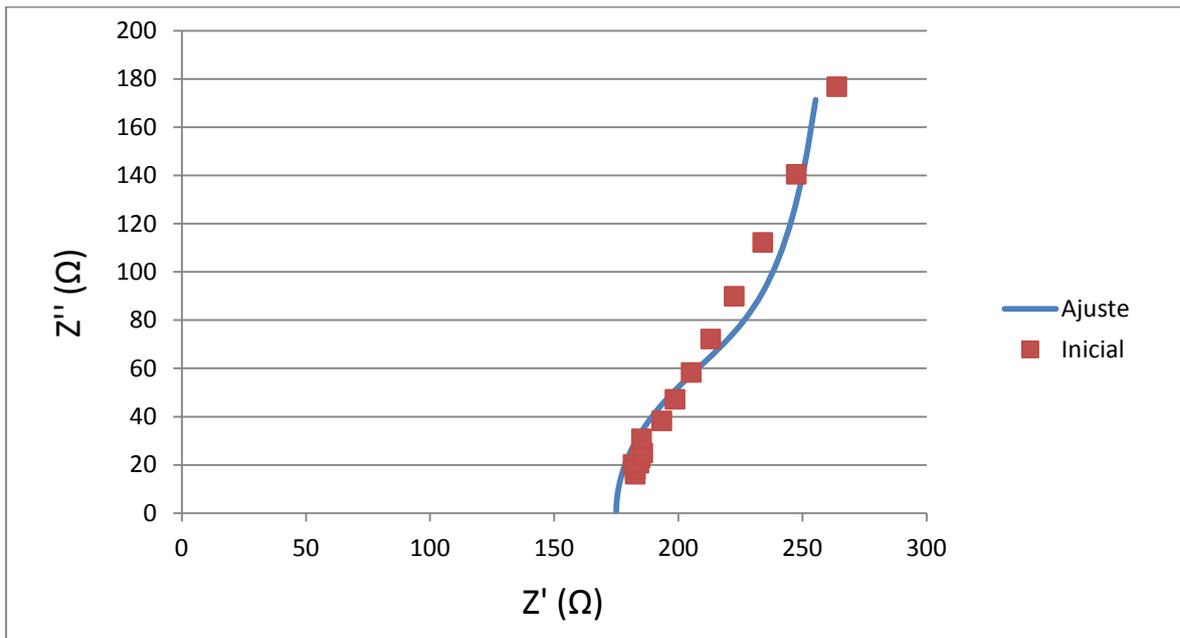
Completan el circuito la resistencia de la disolución y el condensador de la doble capa eléctrica del electrodo de trabajo.

Una vez obtenido el valor de la resistencia del electrodo, podremos calcular la masa de electrodo que se transforma en productos de corrosión y, por consiguiente, hallar el valor de la velocidad de corrosión.

Ajuste de resultados a pH 9

Se realiza el ajuste de la gráfica Nyquist con el circuito equivalente mencionado anteriormente, obteniéndose la siguiente gráfica:

Gráfica Nyquist ajustada



Los valores obtenidos tras el ajuste son los siguientes:

- R_s (resistencia de la disolución)= 175 Ω
- $R_{p\text{ corr}}$ (resistencia del electrodo)= 110 Ω
- C (capacitancia)= 2 μF

Con estos valores, obtenemos la velocidad de corrosión según la siguiente tabla:

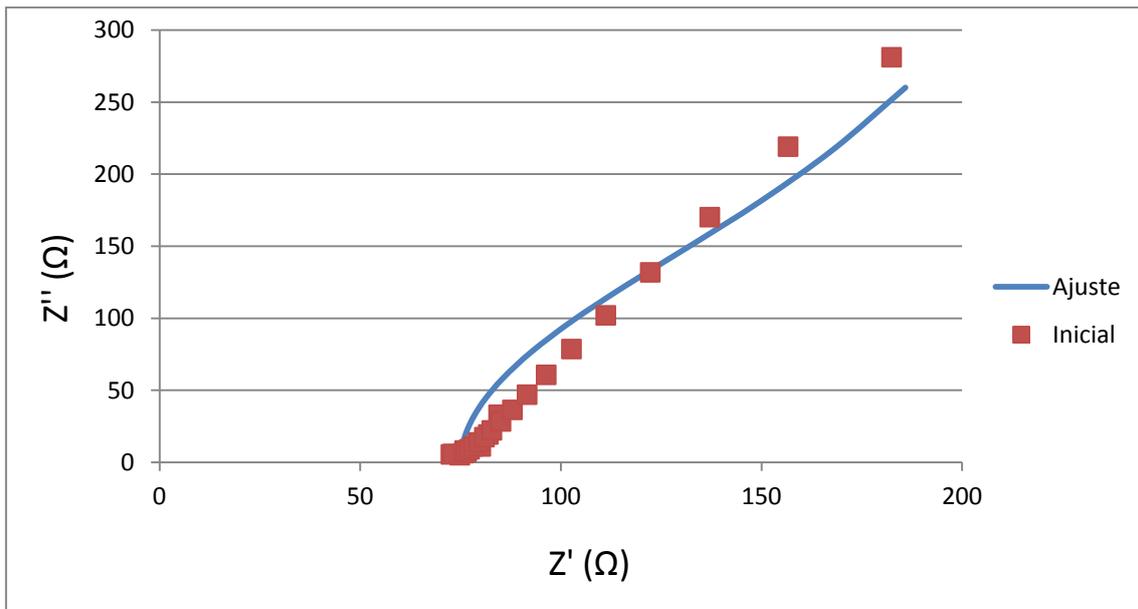
Rp corr (Ω)	Nº moles	Carga eléctrica (C)	Intensidad (A)	Tiempo (año)	Carga eléctrica total (C)	Nº moles disueltos	Masa disuelta total (gr)	Corrosion rate (mm/y)
110,00	2,00	192.970,68	9,09E-05	1,00	2.986,36	0,015	0,864	1,10

El nº de moles es igual a 2 por la reacción de Fe a Fe^{+2} , que tiene lugar en la disolución. La reacción de Fe^{+2} a Fe^{+3} tiene lugar posteriormente con la presencia del oxígeno. Como podemos observar, los valores de velocidad de corrosión son muy parecidos a los obtenidos con la técnica de la voltametría cíclica.

Ajuste de resultados a pH 11

Se realiza el ajuste de la gráfica Nyquist obteniéndose la siguiente gráfica:

Gráfica Nyquist ajustada



Los valores obtenidos tras el ajuste son los siguientes:

- R_s (resistencia de la disolución)= 75 Ω
- R_p corr (resistencia del electrodo)= 290 Ω
- C (capacitancia)= 5 μF

Con estos valores, obtenemos la velocidad de corrosión según la siguiente tabla:

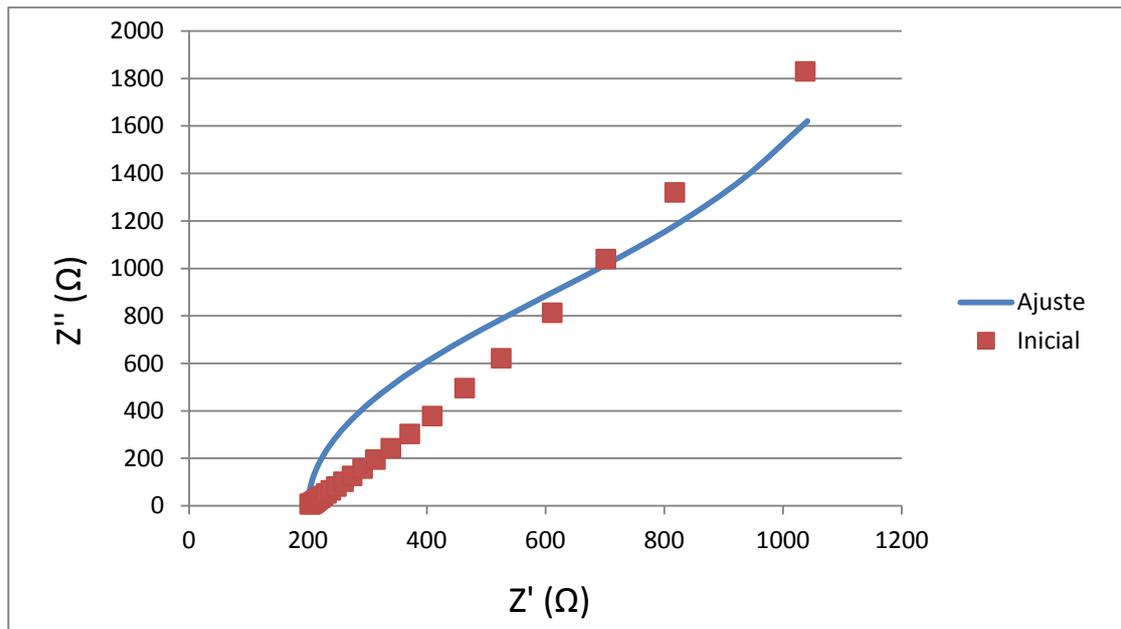
Rp corr (Ω)	Nº moles	Carga eléctrica (C)	Intensidad (A)	Tiempo (año)	Carga eléctrica total (C)	Nº moles disueltos	Masa disuelta total (gr)	Corrosion rate (mm/y)
290,00	2,00	192.970,68	3,45E-05	1,00	1.132,76	0,006	0,328	0,42

El nº de moles es igual a 2 por la reacción de Fe a Fe^{+2} , que tiene lugar en la disolución. La reacción de Fe^{+2} a Fe^{+3} tiene lugar posteriormente con la presencia del oxígeno. Como podemos observar, los valores de velocidad de corrosión son muy parecidos a los obtenidos con la técnica de la voltametría cíclica.

Ajuste de resultados a pH 13

Se realiza el ajuste de la gráfica Nyquist obteniéndose la siguiente gráfica:

Gráfica Nyquist ajustada



Los valores obtenidos tras el ajuste son los siguientes:

- R_s (resistencia de la disolución)= 200 Ω
- R_p corr (resistencia del electrodo)= 15.000 Ω
- C (capacitancia)= 1,2 μF

Con estos valores, obtenemos la velocidad de corrosión según la siguiente tabla:

R_p corr (Ω)	Nº moles	Carga eléctrica (C)	Intensidad (A)	Tiempo (año)	Carga eléctrica total (C)	Nº moles disueltos	Masa disuelta total (gr)	Corrosion rate (mm/y)
15.000,00	2,00	192.970,68	6,67E-06	1,00	21,90	0,001	0,006	0,01

El nº de moles es igual a 2 por la reacción de Fe a Fe^{+2} , que tiene lugar en la disolución. La reacción de Fe^{+2} a Fe^{+3} tiene lugar posteriormente con la presencia del oxígeno. Como podemos observar, los valores de velocidad de corrosión son muy parecidos a los obtenidos con la técnica de la voltametría cíclica.

Comparación de resultados entre técnicas

Una vez realizados los ensayos en la disolución de NaCl (0,1M) con inhibidor ácido aminobenzoico ($C_7 H_7 NO_2$), obtenemos, para cada una de las técnicas aplicadas, los siguientes resultados:

- Voltametría cíclica:

pH	E_{corr} (v)	R_p (Ω)	Corrosion rate (mm/y)
9	-0,403	9,956E+01	0,94
11	-0,345	2,599E+02	0,61
13	-0,227	1,308E+04	0,02

- Espectroscopía de impedancia:

pH	E_{corr} (v)	R_p (Ω)	Corrosion rate (mm/y)
9	-0,380	1,100E+02	1,10
11	-0,340	2,900E+02	0,42
13	-0,257	1,500E+04	0,01

Como se puede comprobar, los resultados, en cada apartado, tienen gran similitud, por lo que se comprueba la idoneidad de las dos técnicas. Una vez realizados los ensayos, podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- La técnica de la voltametría cíclica requiere tiempos de ensayo y análisis más reducidos.
- La técnica de la espectroscopía de impedancia es una técnica que requiere más trabajo de análisis, al tener que proceder al ajuste de los resultados. No obstante, al proceder a la búsqueda de un circuito equivalente, nos aporta más información sobre el comportamiento del sistema.
- Inicialmente, las gráficas Nyquist y Bode, obtenidas en la espectroscopía, nos aportan mayor información sobre las resistencias de la disolución y el electrodo.
- La gráfica obtenida en la técnica de voltametría, donde el potencial se representa en función de la intensidad, nos aporta información sobre la transferencia de carga. Con el método de las curvas de Tafel, es sencillo y rápido obtener la velocidad de corrosión.

5.2 Resultados ensayos probetas.

La secuencia de ensayos es la siguiente:

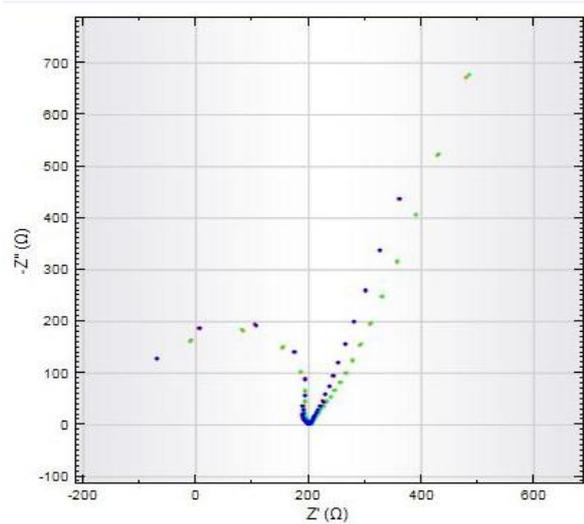
- 1) Espectroscopía de impedancia: Obtenemos el OCP del sistema.
- 2) Voltametría cíclica: Realizamos una polarización reversible aplicando 10 mv a cada lado del OCP.

La finalidad del ensayo es la obtención de la velocidad de corrosión de las armaduras, mediante un ensayo no destructivo. Los resultados obtenidos, mediante el método de curvas de Tafel, son los siguientes:

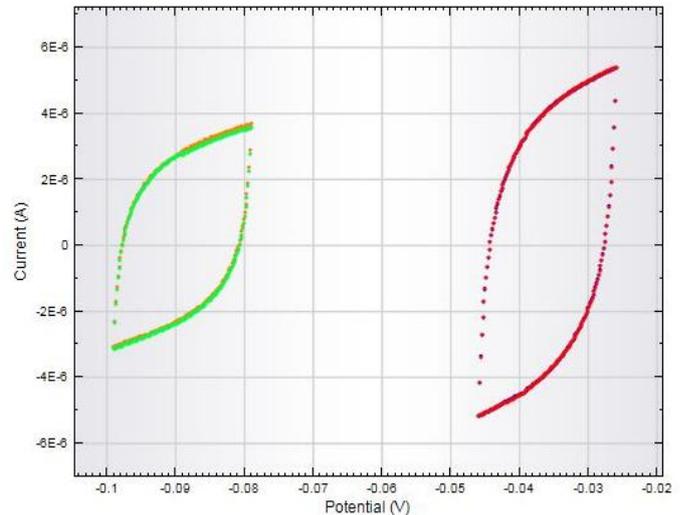
Probeta_escaneo	Sin inhibidor	Aminobenzoico	Sebácico	Aminoundecanoico
E CORR (V)				
C1_1	-0,028	-0,059	-0,035	-0,042
C1_2	-0,028	-0,059	-0,035	-0,042
C2_1	-0,098	-0,036	-0,038	-0,027
C2_2	-0,098	-0,036	-0,038	-0,027
ECORR_medio_probetas	-0,063	-0,048	-0,037	-0,035
Probeta_escaneo	Sin inhibidor	Aminobenzoico	Sebácico	Aminoundecanoico
I CORR (A/cm2)				
C1_1	1,998E-08	2,423E-08	1,576E-08	1,976E-08
C1_2	2,017E-08	2,720E-08	1,694E-08	1,982E-08
C2_1	1,653E-08	2,938E-08	3,146E-08	2,403E-08
C2_2	1,692E-08	2,714E-08	2,774E-08	2,403E-08
ICORR_medio_probetas	1,840E-08	2,699E-08	2,298E-08	2,191E-08
Probeta_escaneo	Sin inhibidor	Aminobenzoico	Sebácico	Aminoundecanoico
Rp (Ohm)				
C1_1	4,782E+00	4,055E+00	7,866E+00	6,202E+00
C1_2	4,649E+00	4,351E+00	8,369E+00	6,119E+00
C2_1	4,753E+00	5,480E+00	6,689E+00	7,570E+00
C2_2	4,262E+00	5,015E+00	5,915E+00	7,570E+00
Rp_medio_probetas	4,612E+00	4,725E+00	7,210E+00	6,865E+00
Probeta_escaneo	Sin inhibidor	Aminobenzoico	Sebácico	Aminoundecanoico
Corrosion rate (mm/y)				
C1_1	4,676E-04	5,672E-04	3,689E-04	4,626E-04
C1_2	4,721E-04	6,368E-04	3,964E-04	4,639E-04
C2_1	3,869E-04	6,877E-04	7,363E-04	5,625E-04
C2_2	3,959E-04	6,532E-04	6,494E-04	5,625E-04
C.rate_medio_probetas	4,306E-04	6,362E-04	5,378E-04	5,129E-04

NaCl 0,1M – Probetas C1 y C2.

Espectroscopía



Voltametría



Probeta C1_1

Probeta C1_2

Probeta C2_1

Probeta C2_2

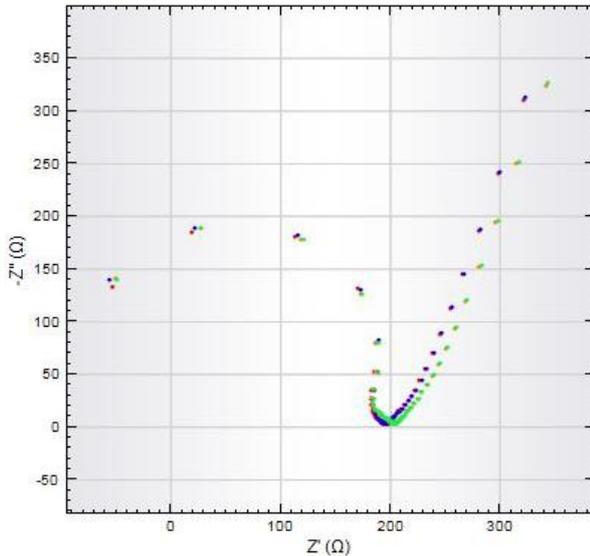
En primer lugar, comprobamos la coincidencia entre los escaneos de una misma probeta, y le gran semejanza entre probetas diferentes. Con ello, podemos dar validez a los datos obtenidos.

En las gráficas de espectroscopía podemos observar que la curva inicial, que coincide con la parte cinética de la reacción, tienen mayor entidad que en los ensayos con electrodo, donde su diámetro era más reducido.

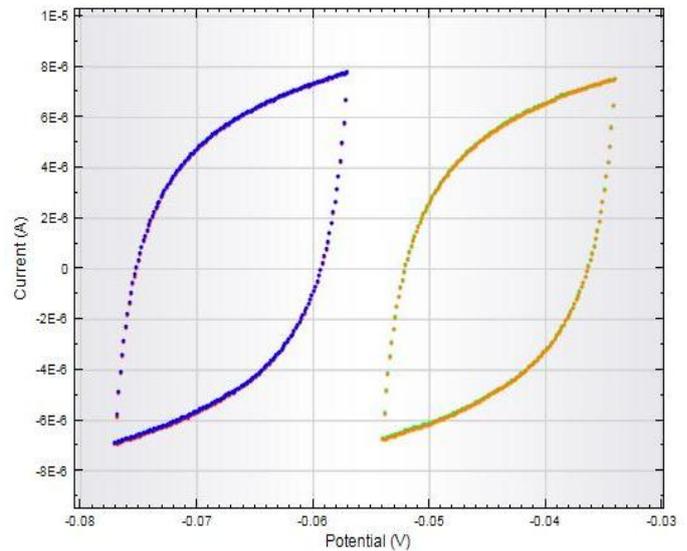
En las gráficas de voltametría se trazan perfectamente el ciclo de histéresis comentado en capítulos anteriores. Se puede ver claramente la curva anódica y catódica, y las dos rectas paralelas que son resultado de la fase óhmica de la reacción. La diferencia de potencial es similar, 20 mv, pero las intensidades son diferentes entre probetas, lo que indica diferencias en la transferencia de carga. No obstante, como podemos ver en la tabla de resultados, las intensidades son muy bajas al no producirse casi corrosión (valores medios de $5,00 \text{ E-}04 \text{ mm/y}$).

NaCl 0,1M + Inhibidor (Ácido Aminobenzoico) – Probetas C3 y C4.

Espectroscopía



Voltametría



Probeta C3_1

Probeta C3_2

Probeta C4_1

Probeta C4_2

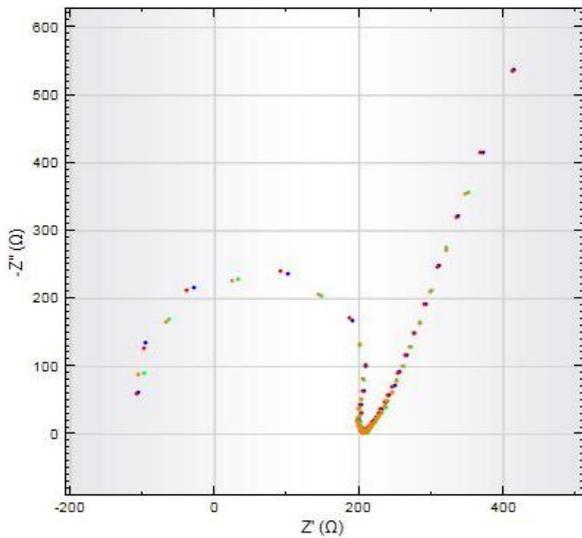
Existe coincidencia entre los dos escaneos de una misma probeta, y existe una gran semejanza entre probetas diferentes. Con ello, podemos dar validez a los datos obtenidos.

En las gráficas de voltametría se trazan perfectamente el ciclo de histéresis. Se puede ver claramente la curva anódica y catódica, y las dos rectas paralelas que son resultado de la fase óhmica de la reacción. La diferencia de potencial es similar, 20 mv, al igual que la intensidad, que también son semejantes. Ello implica una similar transferencia de carga en las dos probetas. El OCP de cada probeta es diferentes, pero estamos hablando de diferencias muy pequeñas, en torno a 20 mv.

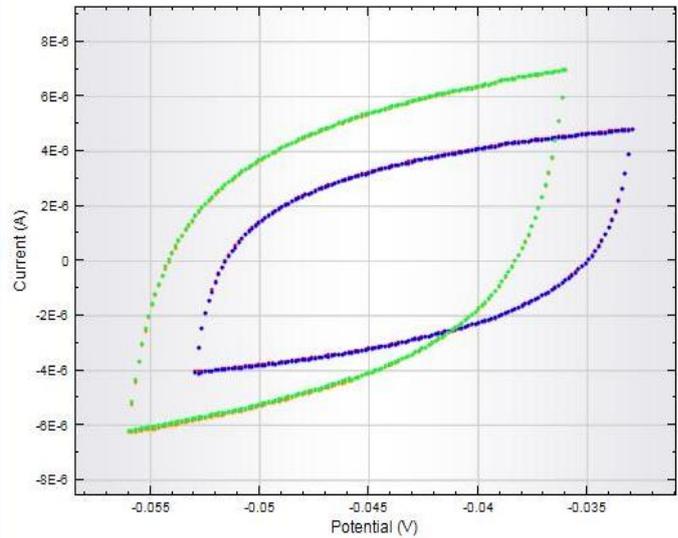
En la gráfica de espectroscopía, se observa una mayor entidad de la curva inicial que en los ensayos con electrodo, donde su diámetro era más reducido.

NaCl 0,1M + Inhibidor (Ácido Sebácico) - Probetas C5 y C6.

Espectroscopía



Voltametría



Probeta C5_1

Probeta C5_2

Probeta C6_1

Probeta C6_2

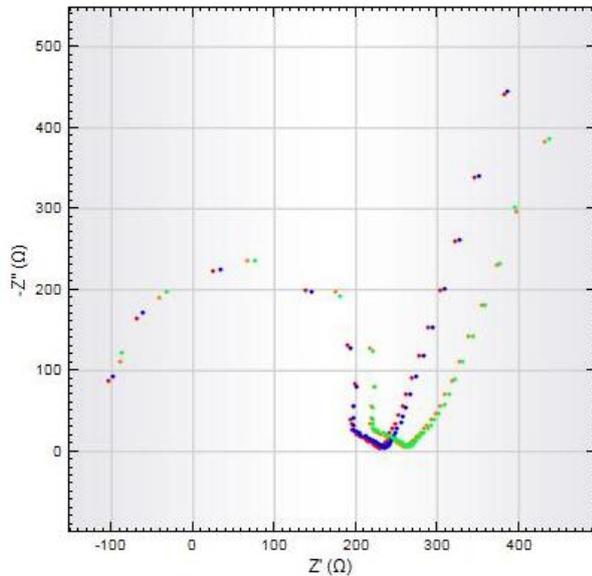
En espectroscopía, coinciden perfectamente las cuatro gráficas, mientras que en voltametría son semejantes las gráficas para una misma probeta. Con ello, podemos dar validez a los datos obtenidos.

Como hemos comentado, la semejanza entre las gráficas Nyquist de espectroscopía es muy alta, observándose una mayor entidad en la curva inicial de las gráficas.

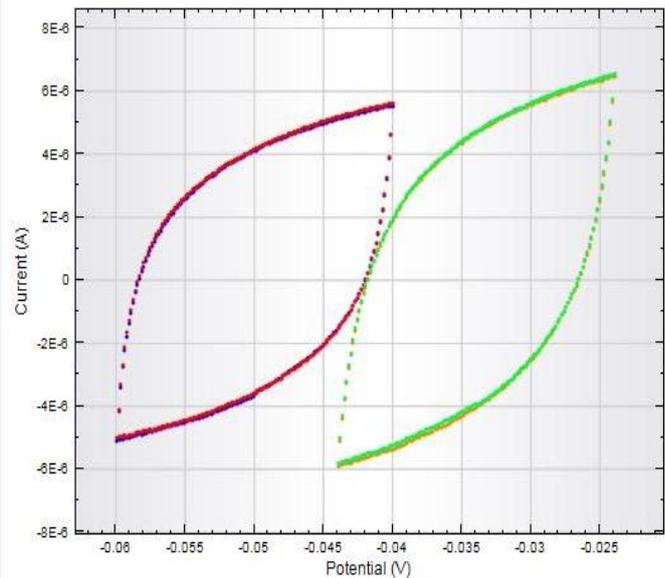
En las gráficas de voltametría se observa que los OCP de ambas probetas están muy próximos, aunque existen diferencia en la intensidad aplicada en cada ensayo, lo que implica diferencias en la circulación de electrones. No obstante, estamos hablando de diferencias de $4,00 \text{ E-6 (A)}$ que, como podemos interpretar, es una diferencia muy baja.

NaCl 0,1M + Inhibidor (Ácido Aminoundecanoico) - Probetas C7 y C8.

Espectroscopía



Voltametría



Probeta C7_1

Probeta C7_2

Probeta C8_1

Probeta C8_2

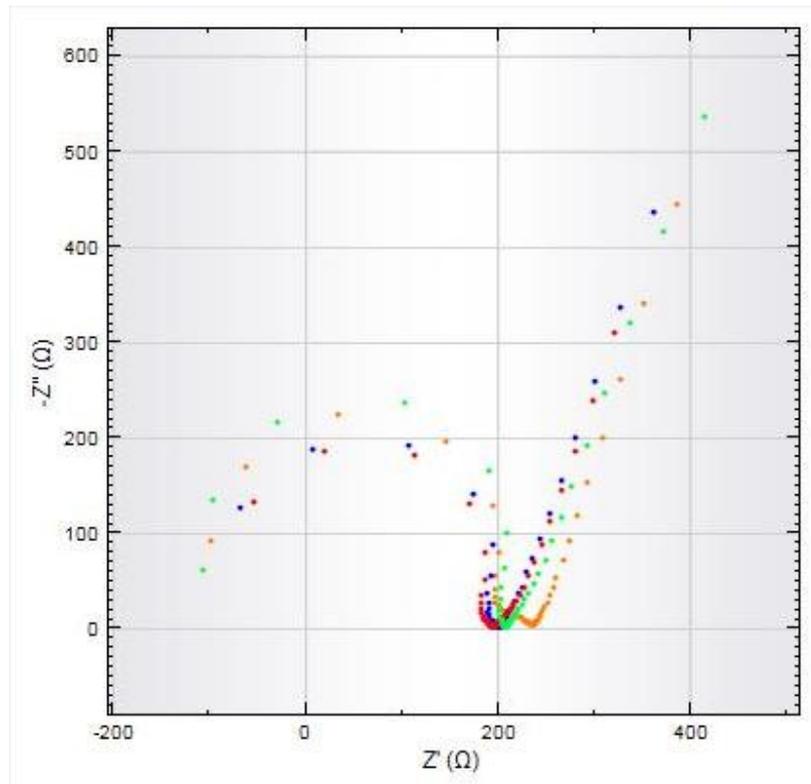
Existe coincidencia entre los dos escaneos de una misma probeta, y existe una gran semejanza entre probetas diferentes. Con ello, podemos dar validez a los datos obtenidos.

En las gráficas de espectroscopía podemos observar que la curva inicial, que coincide con la parte cinética de la reacción, tienen mayor entidad que en los ensayos con electrodo, donde su diámetro era mucho más reducido.

En las gráficas de voltametría se observa claramente el ciclo de histéresis de la reacción, observando que los OCP de ambas probetas están muy próximos, aunque las diferencias son menores en la intensidad aplicada a cada ensayo, lo que implica pequeñas diferencias en la circulación de electrones.

NaCl 0,1M + todos los inhibidores – Todas las probetas.

Espectroscopía



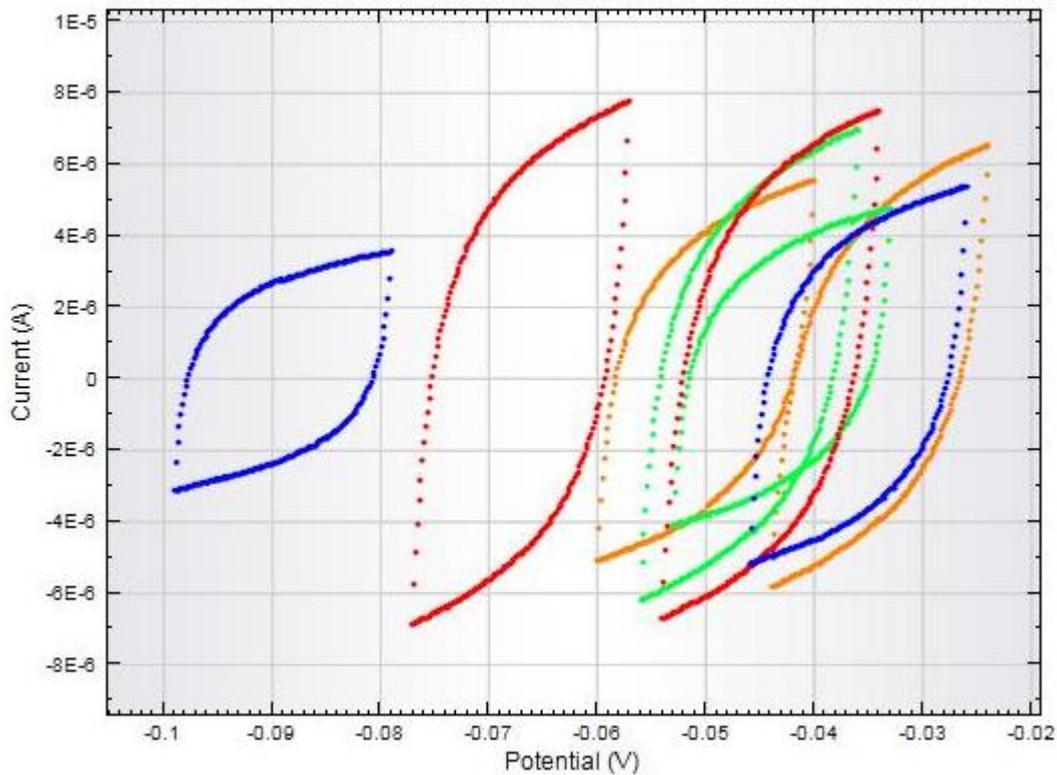
Sin inhibidor Aminobenzoico Sebácico Aminoundecanoico

Podemos observar que las gráficas de los ensayos realizados en las cuatro probetas, son semejantes. Las resistencias de la disolución tienen valores muy similares, en torno a los 300 Ω .

Las curvas, indicativas de la resistencia a la polarización de los electrodos de las probetas, son muy similares, indicándonos la gran resistencia a la transferencia de carga que existe en el sistema. Esto es debido a que el mortero de la probeta se encuentra a un pH superior a 13, encontrándose en una fase de pasividad. Los productos de corrosión formados en el fraguado inicial del mortero, están protegiendo a la armadura, sumiéndola en un estado de pasivación.

NaCl 0,1M + todos los inhibidores – Todas las probetas.

Voltametría



Sin inhibidor Aminobenzoico Sebácico Aminoundecanoico

Podemos observar que todos los OCP se mueven en un rango de 100 mv, lo que indica las pequeñas variaciones que se producen en los sistemas. Así mismo, las diferencias de intensidad son muy reducidas.

La influencia de las disoluciones en la corrosión de las armaduras es, de momento, insignificante, debido al hecho de que el mortero aún se encuentra a un pH muy alcalino (mayor de 13). La disminución del pH, en las mismas condiciones, se produciría en tiempos muy prolongados, aproximadamente de un año.

La finalidad del ensayo no era determinar las variaciones en las velocidades de corrosión dependiendo del inhibidor, factor que inicialmente sabemos que serían muy bajas y similares en las cuatro disoluciones. Se pretendía la utilización de dos técnicas combinadas para la realización de ensayos **no destructivos**, que se puedan extrapolar a ámbitos reales de estructuras en servicio.



6. Conclusiones.

El principal objetivo de la presente tesis era la utilización de técnicas cuantitativas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión en armaduras de acero. Se ha desarrollado la base teórica y experimental, llegando a obtener parámetros que permiten la caracterización de los procesos que se producen con la inclusión de inhibidores en las disoluciones.

En la primera parte de la fase experimental, se ha comprobado el modo de actuación de cada inhibidor, llegando a determinar la idoneidad de uno de ellos, demostrando la reducción efectiva que se produce en la velocidad de corrosión. Se comprueba la efectividad de los ensayos destructivos en las dos técnicas empleadas.

En la segunda parte, se han utilizado las dos técnicas tratadas en la tesis, en una metodología conjunta para poder llegar a determinar la velocidad de corrosión en una armadura realizando un ensayo no destructivo. Este hecho es de gran importancia, ya que permite el cálculo de estos parámetros en estructuras en servicio, con los beneficios que aporta el seguimiento de los procesos de corrosión en estructuras situadas en ambientes muy agresivos.

La **voltametría cíclica** es una técnica más rápida de utilizar, ya que los ensayos no requieren un elevado tiempo y la obtención de resultados, mediante el método de las rectas de Tafel, es rápido y sencillo. Es una buena técnica y se demuestra su fiabilidad.

La **espectroscopía de impedancia** es una técnica más moderna que aporta mayor información, sobre todo de los aspectos cinéticos de los procesos de corrosión, pero requiere mayor tiempo de experimentación y un proceso de análisis de datos más laborioso, al tener que buscar el circuito equivalente idóneo.

La experiencia sobre la utilización de las técnicas electroquímicas utilizadas se valora como positiva, abriendo un amplio campo de futura experimentación.

Las principales conclusiones de esta tesis son:

- El inhibidor **ácido aminoundecanoico** reduce la velocidad de corrosión, en la franja de pH entre 7 y 9, a valores más bajos que los producidos por los otros dos inhibidores probados. Como se ha podido demostrar, a los valores de OCP



que se dan en el sistema, el acero deja de estar pasivado en valores inferiores a pH 9.

- Como era de esperar, los inhibidores no producen ningún cambio en las probetas ensayadas, al ser el pH del mortero muy alcalino, superior a 13, pero se comprueba la idoneidad de la utilización conjunta de las dos técnicas electroquímicas para la realización de ensayos no destructivos, donde se provoca una polarización reversible, provocando que no exista pérdida de masa por producción de productos de corrosión.
- Se comprueba la efectividad de las dos técnicas empleadas, al conseguirse datos finales de gran similitud.



7. Líneas futuras de trabajo.

Una vez realizada la parte experimental de la tesis, surgen líneas de trabajo y metodologías a plantear para el futuro:

- Realización de un ensayo con probetas y disoluciones prolongado en el tiempo, permitiendo determinar la influencia de los inhibidores en la rotura de la fase inicial de pasivación. Se debería introducir una técnica capaz de medir las variaciones temporales de descenso del pH, desde el exterior hasta la armadura.
- Analizar los efectos de los inhibidores en función de la profundidad de carbonatación de la probeta. También sería necesario poder comprobar la evolución del descenso del pH para poder relacionarlo con el proceso de carbonatación. Se debería aplicar a las probetas un proceso de carbonatación acelerada, para no dilatar en exceso el tiempo de experimentación.
- En el ensayo con electrodos, comprobar el comportamiento de las disoluciones con inhibidor en condiciones donde existan variaciones importantes en el contenido de oxígeno.
- Un buen inhibidor es aquel que reduce la velocidad de corrosión y no afecta negativamente a otras características mecánicas e intrínsecas favorables del conjunto. Sería necesario la realización de ensayos de microscopía óptica, permeabilidad, adherencia y mecánicos, que ayuden a caracterizar todas las modificaciones, positivas o negativas, que produce el inhibidor en el hormigón armado.



8. Bibliografía.

- (1) Fernández Cánovas, M. "Hormigón". Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos (2002).
- (2) Solesio de la Presa, T. "Algunas consideraciones sobre el origen de los términos hormigón y concreto". Revista Materiales de Construcción Nº 193, pág. 69-75 (1984).
- (3) San Juan Barbudo, M.A. "El cemento Portland. Fabricación y expedición". Universidad de Alicante (2004).
- (4) Ortega, H. "Evolución del acero para hormigón armado". Revista Zuncho. Calidad siderúrgica. Nº 13, pág. 18-26 (2007).
- (5) Calavera Ruiz, J. "Cálculo y conceptos en la historia del hormigón armado". Discurso leído en el acto de su recepción con Académico de Honor el 18 de julio de 2003.
- (6) Martínez Matía, A. "La Ceres, una fábrica del novecientos en el casco urbano bilbaíno". Revista Ondare Nº 23, pág. 335-342 (2004).
- (7) Ministerio de Fomento, "EHE-08". (2008).
- (8) García Meseguer, A. "Hormigón armado. Materiales, ejecución, control y Patología". Universidad Nacional de Educación a Distancia. (2001)
- (9) Jiménez Montoya, P. "Hormigón armado". Tomo I. Editorial Gustavo Gili. (1971)
- (10) Coste de la corrosión del acero. Página web de la Asociación Técnica Española de Galvanización. Consultado el día 10 de julio de 2012. <http://www.atteg.es/documentacion/>.
- (11) Calvino, J. J. "Corrosión en ambientes marinos". Universidad de Cádiz (2009).
- (12) NACE International "Corrosion cost and preventive strategies in the United States" (2002).
- (13) Andrade, C. "Tendencias actuales en la investigación sobre corrosión de armaduras". Revista Informes de la Construcción. Volumen Nº 40, pág. 7-14 (1998).
- (14) Vitrubio "De Architectura". Libro II. Siglo I.
- (15) González Fernández, J.A.. "Corrosión en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnosis y prevención". Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2007)
- (16) Grupo Español del Hormigón (GEHO). Encuesta sobre patología de estructuras de hormigón. Boletín nº 10 (1992).



- (17) LIU, Y. "Modeling the time to corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures" ACI Materials Journal, Volumen nº 95, pág. 675-681 (1998)
- (18) Cobo Escamilla, A. "Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado: causas y procedimientos de rehabilitación". Fundación Escuela de la Edificación (2001)
- (19) Ahmad, S. "Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction" Cement and concrete composites. Volumen 25, pág. 459-471. (2003)
- (20) Del Valle Moreno, A. "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado". Secretaría de comunicaciones y transportes del Instituto Mexicano del transporte. Publicación técnica nº 182. (2001)
- (21) Andrade, C. "Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site". Construction and building materials. Volumen 10, nº 5, pág. 315-328. (1996)
- (22) Grupo Español del Hormigón (GEHO). "Durabilidad de estructuras de hormigón". Boletín nº 12, capítulo VI, pág. 45-57 (1993).
- (23) Bader, M.A. "Performance of concrete in a coastal environment". Cement and Concrete Composites. Volumen 25, pág. 539-541. (2003)
- (24) Raharinaivo, A. "Sobre la corrosión de armaduras de hormigón en presencia de cloruros". Materiales de Construcción. Volumen 36, nº 204, pág. 5-16. (1986)
- (25) Andrade, C. "Corrosión de armaduras embebidas en hormigón carbonatado" Materiales de Construcción. Nº 181, pág. 45-53. (1981)
- (26) Andrade, C. "Efecto que el tipo de cemento y la dosificación del mortero ejercen en la velocidad de corrosión de armaduras embebidas en mortero carbonatado". Materiales de Construcción. Volumen 37, nº 205, pág. 5-15. (1987)
- (27) Soto Camino, J. Apuntes asignatura "Análisis de procesos de corrosión". Máster en Tecnología de la Edificación. UPV. (2012)
- (28) Calavera, J. "Patologías de estructuras de hormigón armado y pretensado". Intemac. Tomo I. (1996)
- (29) Galvete, J.R. "Corrosión bajo tensión. Estudio actual del conocimiento". Anales de mecánica de la fractura. Volumen 18, nº 205, pág. 8-13. (2001)
- (30) John M. West, M.A. "Corrosión y oxidación". Editorial Limusa (1986)
- (31) González Fernández, J.A. "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión". Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1984)



- (32) González Fernández, J.A. "Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas". Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1989)
- (33) González Fernández, J.A. "Efectos de la corrosión en las estructuras de hormigón armado y medida de la misma". Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1994)
- (34) Barsoukov, E. "Impedance spectroscopy". Ed. Wiley-Interscience. (2005)
- (35) Mendoza Flores, J. "Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión". Instituto Mexicano del petróleo. (2010)